

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-351140

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 15/20

(21)Application number : 2001-160512

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 29.05.2001

(72)Inventor : TAKAYANAGI HITOSHI
AMETANI SHINJI**(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE BY USING THE TONER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for manufacturing a chemical toner having no emulsification loss, high yield and sharp distribution of the grain size and using a polyester resin as a binder resin and to provide a new method for manufacturing without using an organic solvent so as to eliminate the residual volatile content in the toner.

SOLUTION: In the method for manufacturing an electrostatic charge image developing toner, the toner source material containing at least a polyester resin is fused by heating to produce a fused material of the toner source material, then the fused material is emulsified in a water-based medium to form resin fine particles, then the resin fine particles are aggregated and bonded by fusing to produce an associated material of the resin fine particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development characterized by to manufacture the meeting object of this resin particle by manufacturing the melting object of this raw material for toners, making a resin particle form by subsequently to the inside of an aqueous medium making this melting object emulsify, making this resin particle condense after that, and carrying out welding further by carrying out heating fusion of the raw material for toners which contains polyester resin at least.
- [Claim 2] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 which this polyester resin is polyester resin containing an acidic group, and is characterized by emulsifying this polyester resin in an aqueous medium to basic neutralizer's existence-ization.
- [Claim 3] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 2 characterized by for this acidic group being a carboxyl group and the acid number of the polyester resin containing this carboxyl group being the range of 1 - 20 KOHmg/g.
- [Claim 4] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 that T1/2 temperature by the constant stress extrusion form capillary type rheometer of this polyester resin is characterized by 120-180 degrees C and glass transition temperature (Tg) being [the ratio (Mw/Mn) of 40-75 degrees C, weight average molecular weight (Mw), and number average molecular weight (Mn)] 12 or more.
- [Claim 5] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by this polyester resin containing two or more polyester resin with which T1/2 temperature differs.
- [Claim 6] T1/2 temperature according [this polyester resin] to (A) constant stress extrusion form capillary type rheometer 80 degrees C or more, The straight chain mold which is less than 120 degrees C and is the range whose glass transition temperature is 40-70 degrees C, T1/2 temperature by branch-type polyester resin and (B) constant stress extrusion form capillary type rheometer Or 120 degrees C or more, The bridge formation mold which is 210 degrees C or less and is the range whose glass transition temperature is 50-75 degrees C, Or when branch-type polyester resin is contained, the weight ratios of resin (A) and resin (B) are (A)/(B)=20 / 80 - 80/20 and T1/2 temperature is made into T1/2(A) T1/2(B), respectively, The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by having a 20 degree-C<T1/2(B)-T1/2(A) <100 degree C relation.
- [Claim 7] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by 50% volume mean particle diameter of this resin particle being 0.1 micrometers - 6 micrometers.
- [Claim 8] the manufacture approach of the toner for electrostatic charge image development according to claim 1 characterize by use the high-speed revolution mold continuous system emulsification disperser prepared on the same axle so that slight spacing might be held and a rotator might gear with this stator mutually the ring-like stator which have a slit, and the ring-like rotator which have a slit in case this resin particle be make to emulsify.
- [Claim 9] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by being the melting object with which this melting object carries out heating fusion of the raw material for toners which contains polyester resin and a coloring agent at least, and is acquired.
- [Claim 10] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 9 characterized by this raw material for toners containing a release agent further.
- [Claim 11] The manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development according to claim 10 characterized by this release agent containing synthetic ester wax and/or a natural ester system wax.
- [Claim 12] Make an electrostatic-charge image form on an electrostatic-charge image supporter, and this electrostatic-charge image is developed using the developer which consists of a toner for electrostatic-charge image development supported on developer support. In the image formation approach which forms the toner image by which heat fixation was carried out on imprint material by imprinting the toner image formed on this electrostatic-charge image supporter on imprint material, and carrying out heat fixation of this toner image on this imprint material with a heat roll The image formation approach characterized by using the toner for electrostatic-charge image development manufactured by the manufacture approach according to claim 1.
- [Claim 13] The image formation approach according to claim 12 characterized by not using offset prevention liquid for this heat roll.
- [Claim 14] The image formation approach according to claim 12 characterized by the mold release layer of this heat roll containing a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development and the image formation approach which are used suitable for the copying machine of an electrophotography method, a printer, facsimile, etc., and are further used for the printer of a toner jet method etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in an electrophotography-type copying machine, a printer, facsimile, etc., the following needs are increasing to the toner for the further improvement in printing image quality or the cost cut of a machine, a miniaturization, power-saving, saving-resources-izing, etc.

(1) Improvement in the definition of a printing image, or gradation nature, the lamination of a toner layer, the cutback of the amount of waste toners, Per page, a reduction of toner consumption etc. sake, Diameter[of a granule]-izing of a toner (2) It is VOC (volatile organic compound) reduction at the time of fixation with the concern which has an adverse effect on the health of improvement (5) human being of the hue, the transparency, and the gloss in the oilless fixation-ized (4) full color image for the simplification of the low temperature-ized (3) machine of the fixation temperature for power consumption reduction etc.

[0003] Also in the fine-particles toner by the grinding method performed for many years, although diameter[of a granule]-izing is fundamentally possible Since the ratio of release agents, such as a coloring agent exposed to ** toner particle front face and a wax, increases with diameter[of a granule]-izing, electrification control becomes difficult. ** A actual top is difficult for the problem of the energy cost which ** manufacture to which a fine-particles fluidity gets worse for an infinite form takes to a toner particle soaring arising, and being fully satisfied with the toner by the grinding method of the above needs.

[0004] From such a background, development of the toner (henceforth a chemical toner) by the polymerization method from the former or the emulsification variational method has been performed actively. Although various kinds of approaches are learned about the toner by the polymerization method, the suspension-polymerization method for making an oil droplet form in addition, stirring a monomer, a polymerization initiator, a coloring agent, a charge control agent, etc. in the aqueous medium containing a distributed stabilizer, carrying out temperature up after that, performing a polymerization reaction, and obtaining a toner particle especially, is learned widely. Or the meeting method for obtaining a toner particle is also proposed by carrying out welding of the particle which was made to form a particle according to an emulsion polymerization and a suspension polymerization, was made to condense the particle, and was condensed further. however, the meeting method using the particle manufactured by such polymerization method or the polymerization method — if — for diameter-ization of a granule of a toner particle, although it is satisfactory, since the principal component of binding resin is restricted to the vinyl polymerization object in which a radical polymerization is possible, the toner by suitable polyester resin or the suitable epoxy resin for a color toner etc. cannot be manufactured. Moreover, by the polymerization method, there is also a problem that VOC (volatile organic compound which consists of unreacted monomer etc.) reduction is difficult, and the improvement is desired.

[0005] On the other hand, the process of the toner by the emulsification variational method as indicated by JP,5-66600,A, JP,8-211655,A, etc. It is the approach of mixing with an aqueous medium, making mixture, such as binding resin and a coloring agent, emulsifying, and obtaining a toner particle. It adds to the ability to respond to diameter [of a granule]-izing and conglomeration of a toner easily like a polymerization method. It has the advantage of being able to change the concentration of ** coloring agent with easy ** residual monomer reduction with which the selection width of face of the class of ** binding resin becomes large to arbitration from low concentration to high concentration compared with a polymerization method.

[0006] By the way, as binding resin for toners with which fixation temperature fuses sharply comparatively low at the time of fixation, and an image front face tends to become smooth, polyester resin is more desirable than styrene-acrylic resin, and the polyester resin which is excellent in flexibility is more desirable about especially a color toner. A deer cannot be carried out, and as mentioned above, by the polymerization method, the toner particle which uses polyester resin as the principal component of binding resin cannot be manufactured. So, in recent years, manufacturing the diameter toner of a granule which uses polyester resin as binding resin with an emulsification variational method attracts attention.

[0007] However, there is a point which should be technically improved so that each open official report which manufactures a toner may be described below with the aforementioned emulsification variational method.

** In order to use a solvent, the process which removes and collects organic solvents is newly needed, and a load is applied to the cure against waste water treatment.

** Generating of a particle is unescapable, and since an emulsification loss is also produced, the yield of a toner falls, and productivity is inferior.

[0008] As the manufacture approach which solves such a technical problem, after carrying out emulsification distribution as binding resin in JP,10-020552,A, JP,11-007156,A, etc. using polyester resin, the obtained particle was made to condense and the approach of manufacturing a toner particle is proposed by carrying out welding further. According to such a process, there is no generating of an ultrafine particle, therefore there is no emulsification loss, and moreover particle size distribution are considered that manufacture of a sharp classification free-lancer's toner is attained, but Since each aforementioned advanced technology is using the organic solvent as the indispensable component, it needs a cure or investing in plant and equipment new in clearance of ** organic solvent, recovery, ** waste water load, and ** toner particle, and it will become what has the high manufacturing cost of a toner as a result. [clearance / of a residual solvent]

[0009] By the way, as a method established in a toner image, although the heat roll fixation method is generally used widely, it is the important property that a toner is asked also for fixable [good] and offset-proof nature in that case. In the latest copying machine or a printer, improvement in the speed of processing speed is performed, and fixation temperature is becoming low temperature with a fixation time amount nearby short time more. Furthermore, in order to realize simplification of machine structure, and the ease of a maintenance, the oilless fixation method which does not apply the oil for offset prevention to the heat roll for fixation was developed, and the demand of the toner suitable for this has become strong. In each advanced technology described so far, the technique over the reduction in the temperature of fixation temperature, broadening of an offset-proof temperature field, etc. is not fully indicated. therefore — now — an emulsification loss — there is nothing — moreover — particle size distribution — sharp — in addition — and the technique for manufacturing the chemical toner which can offer the toner suitable for an oilless fixation method is not acquired.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned situation, the place made into the object does not have an emulsification loss, and it is high yield, and is in offering the new manufacture approach of manufacturing the chemical toner with which particle size distribution moreover used sharp polyester resin as binding resin. Moreover, other objects of this invention are to offer the new manufacture approach of not using the organic solvent for losing the residual volatile matter in a toner. Moreover, other objects of this invention are to offer the manufacture approach of the new chemical toner suitable for the so-called oilless fixation method of having good fixation/offset temperature width of face as a toner used for a heat roll fixation method without using offset prevention liquid. Moreover, other objects of this invention are to offer the image formation approach using the toner for electrostatic-charge image development obtained by the manufacture approach which solves the above-mentioned technical problem.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for the above-mentioned technical problem being solvable by making a resin particle form, making the obtained resin particle condense, and carrying out welding further by making the resin melting object which consists of a raw material for toners which contains polyester resin at least without completely using an organic solvent emulsify in an aquosity medium.

[0012] Namely, this invention manufactures the melting object of this raw material for toners by carrying out heating fusion of the raw material for toners which contains polyester resin at least. Subsequently, by making this melting object emulsify in an aquosity medium, made the resin particle form, this resin particle was made to condense after that, and the manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development characterize by manufacturing the meeting object of this resin particle was made into the solution means of the above-mentioned technical problem by carrying out welding further.

[0013] Moreover, this invention makes an electrostatic-charge image form on an electrostatic-charge image supporter, and this electrostatic-charge image is developed using the developer which consists of a toner for electrostatic-charge image development supported on developer support. In the image formation approach which forms the toner image by which heat fixation was carried out on imprint material by imprinting the toner image formed on this electrostatic-charge image supporter on imprint material, and carrying out heat fixation of this toner image on this imprint material with a heat roll The image formation approach characterized by using the toner for electrostatic-charge image development manufactured by the above-mentioned manufacture approach was made into the solution means of the above-mentioned technical problem.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The toner for electrostatic-charge image development of this invention comes to contain a binder and a coloring agent at least, and binding resin consists of polyester resin. The polyester resin used as binding resin is compounded by carrying out dehydration condensation of polybasic acid and the polyhydric alcohol.

[0015] As polybasic acid, alicyclic carboxylic acids, such as aliphatic-carboxylic-acid; cyclohexane dicarboxylic acid, such as an aromatic-carboxylic-acid; maleic anhydride like a terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic acid, and naphthalene dicarboxylic acid, boletic acid, a succinic acid, an alkenyl succinic anhydride, and an adipic acid, are mentioned, for example. These polybasic acid can also be used

independently, can use two or more kinds together, and can also be used. Also in these polybasic acid, it is desirable to use aromatic carboxylic acid.

[0016] As polyhydric alcohol, the aromatic series diols like ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexandiol, neopentyl glycol, a glycerol, trimethylol propane, the aliphatic series diol; cyclohexane diol like pentaerythritol, cyclohexane dimethanol, the ethyleneoxide addition product of alicyclic diol; bisphenol A like hydrogenation bisphenol A, and the propylene oxide addition product of bisphenol A are mentioned, for example. These polyhydric alcohol can also be used independently, and two or more sorts can also be used together and used for it. Also in these polyhydric alcohol, aromatic series diols and alicyclic diols are desirable, and aromatic series diols are more desirable.

[0017] In addition, monocarboxylic acid and/or monoalcohol can be further added to the polyester resin obtained by the condensation polymerization of a multiple-valued carboxylic acid and polyhydric alcohol, the hydroxyl of a polymerization end and/or a carboxyl group can be esterified to it, and the acid number of polyester resin can be adjusted to it. As monocarboxylic acid used for such the object, an acetic acid, an acetic anhydride, a benzoic acid, trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, a propionic anhydride, etc. are mentioned, for example. Moreover, as monoalcohol, a methanol, ethanol, propanol, an octanol, 2-ethylhexanol, trifluoro ethanol, the trichloroethanol, hexafluoro isopropanol, a phenol, etc. are mentioned, for example.

[0018] Polyester resin can be manufactured by carrying out the condensation reaction of the above-mentioned polyhydric alcohol and the multiple-valued carboxylic acid according to a conventional method. For example, the target reactant can be obtained by removing continuously the low molecular weight compound which heats and carries out a byproduction at 150–250 degrees C under existence of inert gas, such as nitrogen, out of the system of reaction, blending the above-mentioned polyhydric alcohol and a multiple-valued carboxylic acid with a thermometer, a stirrer, and the reaction container equipped with the flowing-down type capacitor, stopping a reaction, when a predetermined physical-properties value is reached, and cooling.

[0019] Composition of such polyester resin can also be performed by adding a catalyst. As an esterification catalyst to be used, the organic metal like a dibutyl tin JIRAU rate and dibutyl tin oxide, the metal alkoxide like tetrabutyl titanate, etc. are mentioned, for example. Moreover, when the carboxylic-acid component to be used is low-grade alkyl ester, an ester interchange catalyst can be used. As an ester interchange catalyst, the metal alkoxide like the metallic-oxide; tetrabutyl titanate like zinc acetate, lead acetate, the metal acetate; zinc oxide like magnesium acetate, and antimony oxide etc. is mentioned, for example. About the addition of a catalyst, it is desirable to consider as 0.01 – 1% of the weight of the range to the total amount of a raw material.

[0020] In addition, what is necessary is just to use the polyhydric alcohol which has three or more hydroxyl groups as indispensable synthetic powder in such a condensation polymerization reaction, into the polybasic acid which has three or more carboxyl groups in 1 molecule or its anhydride, and/or 1 molecule, in order to manufacture especially branching or bridge formation polyester resin.

[0021] Thus, as for the polyester resin obtained, it is desirable that the measured value by the constant stress extrusion form capillary type rheometer (henceforth a flow tester) is the thing of the following range. Namely, the range whose runoff initiation temperature T_{fb} by the flow tester is 80 degrees C – 120 degrees C, and $T_{1/2}$ The range whose temperature is 120 degrees C – 180 degrees C, and runoff termination temperature T_{end} It is the range which is 130 degrees C – 210 degrees C. By using the polyester resin which has such a flow tester value, the toner for electrostatic-charge image development of this invention comes to have oilless fixable [good]. Moreover, it is desirable that glass transition temperature (T_g) is 40–75 degrees C.

[0022] The runoff initiation temperature T_{fb} by the flow tester, and $T_{1/2}$ Temperature and the runoff termination temperature T_{end} are searched for using the Shimadzu flow tester (CFT-500) by this invention. As shown in drawing 1 (a), the diameter D of a nozzle this flow tester by 1.0mmphi in the cylinder 2 which has the nozzle 1 whose nozzle die-length (depth) L is 1.0mm It is filled up with resin 3 (weight of 1.5g), the load of 10kg of unit area (cm^2) hits is applied from a nozzle 1 and opposite side, and it is obtained by measuring the stroke S of the load side 4 when heating with the programming rate of 6 degrees C/m in the condition (sinking value of the load side 4). That is, as the relation of the temperature and Stroke S which carried out temperature up is shown in drawing 1 (b), it is asked for it, runoff of the resin 3 from a nozzle 1 starts, Stroke S becomes large rapidly, and temperature when a curve starts is set to T_{fb} , and runoff of the resin 3 from a nozzle 1 is completed mostly, and a curve is T_{end} about the temperature at the time of **. It carries out. And Stroke S_{fb} and T_{end} at the time of T_{fb} Stroke S_{end} at the time $S_{1/2}$ used as a mean value It is the temperature at the time $T_{1/2}$ It is considering as temperature.

[0023] The measurement by the ascending heat method using this equipment can measure continuously a process until a sample reaches [from a solid-state region] a floating region through a transient region and a rubber-like elasticity region by examining carrying out temperature up at a fixed rate with progress of test time. With this equipment, the shear rate of each temperature in a floating region and viscosity can measure simple.

[0024] It becomes an index the Sharp melt nature of polyester resin, and low-temperature fixable, low-temperature fixable one gets worse that it is an elevated temperature not much, and cold offset becomes easy to generate the runoff initiation temperature T_{fb} . Moreover, preservation stability falls that it is low temperature not much, and it becomes easy to generate hot offset. Therefore, as for the runoff initiation temperature T_{fb} of the toner for electrostatic-charge image development of this invention, it is more desirable that it is 90 degrees C – 115 degrees C, and it is desirable that it is especially 90–110 degrees C.

[0025] moreover, melting temperature $T_{1/2}$, and the runoff termination temperature T_{end} of a toner by 1/2 law the thing used as the index of hot-proof offset nature — it is — any — although — not much — high — if too tepid,

since solution viscosity becomes high, the particle size distribution at the time of particle formation will deteriorate. moreover, any — although — low — if too tepid — offset — generating — being easy — practicability falls. Therefore, 120 degrees C — 180 degrees C are desirable, it is more desirable that it is 130–160 degrees C, and melting temperature $T_{1/2}$ by 1/2 law are the runoff termination temperature T_{end} . 130 degrees C — 210 degrees C are desirable, and 130 degrees C — 180 degrees C are more desirable. Fixation becomes possible in a broad temperature requirement by considering as T_{fb} , $T_{1/2}$, and above-mentioned [T_{end}] within the limits.

[0026] moreover — as the polyester resin mentioned above — bridge formation polyester resin — containing — the tetrahydrofuran insoluble matter of this binding resin — 0.1 – 20% of the weight of the range — still more preferably, it is 0.2 – 6% of the weight of the range still more preferably, and 0.2 – 10% of the weight of the range, and when tetrahydrofuran insoluble matter uses binding resin as 0.1 – 20% of the weight of polyester resin in this way, good hot-proof offset nature can be secured and it is desirable. If fewer than 0.1 % of the weight, since hot-proof offset improvement effects run short, it is not desirable. Since solution viscosity will become high too much, fixation initiation temperature will become high and fixable balance will collapse if [than 20 % of the weight] more, it is not desirable. Moreover, since the Sharp melt nature is spoiled, and the transparency in a color picture, color repeatability, and gloss are inferior, it is not desirable.

[0027] here — the above-mentioned tetrahydrofuran insoluble matter of binding resin — 1g of resin — weigh precisely — tetrahydrofuran 40ml — it dissolve [be / it / under add] thoroughly, radio light (# by Showa chemistry company 700) 2g be cover with and filter to homogeneity on the funnel (diameter of 40mm) which placed the Kiriya filter paper (No.3), a cake be open on an aluminum petri dish, it dry at 140 degrees C after that for 1 hour, and dry weight be measure. And the value which broke the amount of residual resin in dry weight by the first amount of resin samples is computed by the percentage, and let this value be the above-mentioned insoluble matter.

[0028] Moreover, as binding resin, it is more desirable to contain branch-type or straight chain mold polyester resin of hypoviscosity. That is, in the polyester resin of this invention, although one kind of polyester resin may constitute binding resin, also in order to obtain good fixation initiation temperature and hot-proof offset nature, it is practical to blend and use the polyester resin (bridge formation polyester resin) of the bridge formation mold which serves as high viscosity in the amount of macromolecules, and branch-type [which serves as low viscosity with low molecular weight] or straight chain mold polyester resin generally, and it is [manufacture being / of resin / also a top, and] desirable. When blending and using, the flow tester value of the blended resin should just go into the above-mentioned numerical range. By this invention, bridge formation polyester resin shows the resin which has an insoluble component in a tetrahydrofuran, and branch-type or straight chain mold polyester resin shows the resin with which insoluble matter is not detected in the measuring method of the aforementioned tetrahydrofuran insoluble matter by it.

[0029] Although two or more polyester resin with which melt viscosity differs as binding resin can be used in this invention, it is more desirable to consider as mixture with polyester resin (B) branch-type [of conditions as shown below], straight chain-like polyester resin (A) and a bridge formation mold, or branch-type for example, when using branch-type [of hypoviscosity] or the mixture of straight chain mold polyester resin and bridge formation polyester resin. As for the flow tester value of the blended resin, at this time, it is desirable to go into above-mentioned numeric-value within the limits.

[0030] Namely, $T_{1/2}$ according to a flow tester as polyester resin (A) Temperature 80 degrees C or more, As branch-type [it is less than 120 degrees C, and the branch-type glass transition temperature T_g is 40 degrees C — 70 degrees C] or straight chain-like polyester resin, and polyester resin (B) $T_{1/2}$ by the flow tester Temperature is 120 degrees C or more and 210 degrees C or less. Polyester resin the bridge formation mold whose glass transition temperature T_g is 50–75 degrees C, or branch-type, Furthermore, the weight ratios of these polyester resin (A) and polyester resin (B) are (A)/(B) = 20 / 80 – 80/20, and are $T_{1/2}$. It is temperature, respectively $T_{1/2}$ (A) $T_{1/2}$ When referred to as (B), 20 degree-C < $T_{1/2}$ (B) – $T_{1/2}$ What has a (A) < 100 degree C relation is used preferably.

[0031] the melting temperature [considering each temperature characteristic by the flow tester,] T by 1/2 law of resin (A) — the thing used as the index for giving the Sharp melt nature and low-temperature fixable one one half (A) — it is — T — it is more desirable that it is the range whose one half (A) is 80–115 degrees C, and it is desirable that it is especially the range which is 90–110 degrees C.

[0032] The resin (A) specified with these engine performance has low softening temperature, in a fixation process with a heat roll, even when the heat energy given by low-temperature-izing of a heat roll or improvement in the speed of a process rate decreases, it fully fuses and the engine performance excellent in cold-proof offset and low-temperature fixable one is demonstrated.

[0033] the melting temperature T by 1/2 law of resin (B) — 1/2 (B) and runoff termination temperature T_{end} the case where both (B) is too low — hot offset — generating — being easy — since [moreover,] the particle size distribution at the time of particle formation get worse and productivity falls, in being too high — T — as for one half (B), it is more desirable that it is 125 degrees C — 210 degrees C, and it is desirable that it is especially 130 degrees C — 200 degrees C.

[0034] Since a rubber elasticity inclination has high melt viscosity strongly, the resin (B) specified with these engine performance demonstrates the abrasion resistance which the internal cohesive force of the toner layer fused also in the time of heating melting in a fixation process was maintained, and was hard to generate hot offset, and was excellent also even in after fixation from the toughness.

[0035] The toner which is fully satisfied with blending resin (A) and resin (B) with sufficient balance of the offset-proof engine performance and low-temperature fixation engine performance in a large temperature field can be

offered.

[0036] In being too large, in order to affect fixable when weight ratio [of resin (A) and resin (B)] (A)/(B) is too small, and to affect offset-proof nature, it is desirable that it is 20 / 80 - 80/20, and it is still more desirable that it is 30 / 70 - 70/30.

[0037] Moreover, when melting temperature by 1/2 law of resin (A) and resin (B) is made into $T_{1/2}(A) - T_{1/2}(B)$, respectively That it is easy to mix to homogeneity, without producing the problem to which it comes from the difference of the viscosity between resin from a viewpoint of coexistence of low-temperature fixable one and offset-proof nature to a sake The range of $T_{1/2}(B) - T_{1/2}(A)$ exceeds 20 degrees C, and it is more desirable that it is 90 degrees C or less, it exceeds 20, and it is desirable that it is especially less than [-80 degree C].

[0038] The glass transition temperature (T_g) in this invention is a value measured and acquired with the programming rate of 10 degrees C/m by the second run method using the Shimadzu differential scanning calorimeter (DSC-50) in this invention.

[0039] the toner with which T_g of polyester resin (A) is obtained as T_g of less than 40 degrees C or polyester resin (B) is less than 50 degrees C — the inside of storage or a developing machine — blocking (phenomenon which the particle of a toner condenses and becomes a lump) — a lifting — being easy — it is not desirable. If T_g of polyester resin (A) exceeds 70 degrees C on the other hand, or if T_g of polyester resin (B) exceeds 75 degrees C, the fixation temperature of a toner becomes high and is not desirable. Thus, by using the polyester resin (A) and polyester resin (B) which have the above-mentioned relation as polyester resin used as binding resin, the toner obtained comes to have fixable [better] and is desirable.

[0040] furthermore, as binding resin which consists of polyester resin the gel permeation chromatography (GPC) of tetrahydrofuran (THF) extractives — by the determination of molecular weight by law 37,000 or more, and ** weight-average-molecular-weight (M_w) / number average molecular weight (M_n) preferably 30,000 or more ** 12 or more [weight average molecular weight] 0.3% or more, the rate of surface ratio of a with 15 or more and a ** molecular weight of 600,000 or more component is preferably desirable, when acquiring fixable [desirable / with the whole good thing for which the rate of surface ratio of a with 0.5% or more and a ** molecular weight of 10,000 or less component fulfills the conditions of 30 - 70%** preferably 20 to 80%]. When blending two or more resin, the GPC measurement result of final resin mixture should just go into above-mentioned numeric-value within the limits.

[0041] In the polyester resin used for the manufacture approach of this invention, the with a molecular weight of 600,000 or more amount component of macromolecules has the function to secure hot-proof offset nature. On the other hand, it is desirable that molecular weight is effective in order for 10,000 or less low molecular weight constituent to make lowering and the Sharp melt nature discover the melt viscosity of resin and to fall fixation initiation temperature, and it contains a with a molecular weight of 10,000 or less resinous principle. In order to obtain a heat characteristic with good low-temperature fixation in an oilless fixation method, hot-proof offset nature, transparency, etc., it is desirable that binding resin has molecular weight distribution [broadcloth in this way]. Moreover, it is desirable also from the melt viscosity of resin falling to contain a low molecular weight constituent in the granulation of the particle by the emulsification variational method with a non-solvent.

[0042] Here, the molecular weight of the THF extractives of binding resin computes molecular weight by using TOSOH GPC-HLC -8120 and three TOSOH columns "TSKgel SuperHM-M" (15cm), and using the molecular weight calibration curve which measured with the THF solvent (rate-of-flow 0.6 ml/min, temperature of 40 degrees C), and was created by the mono dispersion polystyrene standard sample, after filtering a THF meltable object with a 0.2-micrometer filter.

[0043] moreover, the acid number (mg of KOH required to neutralize 1g of resin number) of polyester resin — ** — since it is easy to maintain that it is easy to acquire the above molecular weight distributions, that it is easy to secure the granulation nature of the particle by the emulsification distribution by the ** non-solvent, and the environmental stability (stability of electrification nature when temperature and humidity change) of the toner ** obtained at a good thing, the range of 1 - 20 mgKOH/g is desirable. In addition, the polybasic acid of a raw material, the compounding ratio of polyhydric alcohol, and conversion can adjust the acid number of polyester resin by controlling the carboxyl group of the end of polyester also besides adding monocarboxylic acid and/or monoalcohol to the polyester resin obtained by the condensation polymerization of a multiple-valued carboxylic acid and polyhydric alcohol as mentioned above further. Or what has a carboxyl group can be formed into the principal chain of polyester by using trimellitic anhydride as a polybasic acid component.

[0044] By the manufacture approach of this invention, it is desirable to contain a release agent and the wax chosen from the groups of natural ester system waxes, such as hydrocarbon system waxes, such as a polypropylene wax, polyethylene wax, and a fee SHA Tropsch wax, synthetic ester wax, carnauba wax, and a rice wax, is used as a release agent in that case. Especially, it obtains from natural system ester wax, such as carnauba wax and a rice wax, polyhydric alcohol, and long-chain monocarboxylic acid. If a mold-release characteristic tends to become being less than 1 % of the weight inadequate and 40 % of the weight is exceeded, it will become easy to expose a wax to a toner particle front face, and will become easy for electrification nature and preservation stability to fall.

[0045] It is desirable to contain a charge control agent by the manufacture approach of this invention. As a forward electrification nature charge control agent, there is especially no definition and it can use the Nigrosine color of well-known common use, the 4th class ammonium compound, an onium compound, a triphenylmethane color system compound, etc. as an object for toners. Moreover, basic group content compounds, for example, the 3rd class amino-group content styrene acrylic resin etc., such as an amino group, an imino group, and N-heterocycle, have the effectiveness as a forward electrification nature charge control agent, and as a forward electrification nature

charge control agent of this invention, it is independent, or it can use together with said forward electrification nature charge control agent, and can use. Moreover, it is also possible to these forward electrification nature charge control agent to carry out little concomitant use of the negative charge control agents, such as an azo dye metal complex and a salicylic-acid-derivatives metallic complex, depending on an application. Moreover, as a negative electrification nature charge control agent, the resin containing heavy-metal content acid dye, such as the metallic complex of a trimethyl ethane system color and a salicylic acid, the metallic complex of a benzilic acid, a copper phthalocyanine, perylene, Quinacridone, azo pigment, a metallic complex azo system color, and azo chromium complex, the phenol system condensate of a KARRIKUSU allene mold, an annular poly saccharide, a carboxyl group, and/or a sulfonyl group etc. is mentioned.

[0046] As for the content of a charge control agent, it is desirable that it is 0.01 - 10 % of the weight. It is especially desirable that it is 0.1 - 6 % of the weight.

[0047] Although there is especially no limit and the thing of well-known common use is used about the coloring agent used for the manufacture approach of this invention, especially a pigment is used suitably. As a black pigment, carbon black, cyanine black, aniline black, a ferrite, magnetite, etc. are mentioned, for example. Moreover, what blended the following chromatic color pigment so that it might become black can also be used.

[0048] As a yellow pigment, for example The chrome yellow, zinc yellow, cadmium yellow, Synthetic Ochre, Ocher, Titanium Yellow, Naphthol Yellow S, Hansa yellow 10G, Hansa yellow 5G, Hansa yellow G, Hansa yellow GR, Hansa yellow A, Hansa yellow RN, Hansa yellow R, the pigment yellow L, benzidine yellow, benzidine yellow G Benzidine yellow GR, the permanent yellow NCG, Balkan Peninsula first yellow 5G, The Balkan Peninsula first yellow R, a quinoline yellow lake, ANSURA gene yellow 6GL, The permanent yellow FGL, permanent yellow H10G, the permanent yellow HR ANSURA pyrimidine yellow, other isoindolinone yellow, chromophthal yellow, NOBOPAMU yellow H2G, condensation azo yellow, Nickel Azo Yellow, copper azomethine yellow, etc. are mentioned.

[0049] As red pigments, for example The red chrome yellow, a molybdenum orange, permanent Orange GTR, Pyrazolone Orange, Balkan Peninsula Orange, INDA Indanthrene brilliant Orange RK, INDA Indanthrene brilliant Orange GK, a benzidine orange G, Permanent Red 4R, Permanent Red BL, Permanent Red F5RK, Lithol Red, Pyrazolone red, Watchung Red, Lake Red C, Lake Red D Brilliant carmine 6B, brilliant carmine 3B, the rhodamine lake B an alizarin lake and permanent carmine FBB — a non orange, isoindolinone Orange, ANSU anthrone Orange, pyran SURON Orange, the Quinacridone red, the Quinacridone Magenta, Quinacridone Scarlett, perylene red, etc. are very mentioned.

[0050] As a blue pigment, cobalt blue, cerulean blue, an alkali blue lake, a peacock blue lake, FANA tone blue 6G, a Victoria blue lake, a non-metal copper phthalocyanine blue, a copper copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, INDA Indanthrene blue RS, INDA Indanthrene blue BC, indigo, etc. are mentioned, for example.

[0051] The amount of these coloring agents used has the desirable range per [1] binding resin 100 weight section - of 50 weight sections, and especially its range of 2 - 15 weight section is desirable.

[0052] Next, the manufacture approach of this invention is described. The manufacture approach of this invention consists of the following processes.

Melting kneading of the raw material for toners which contains polyester resin at least is carried out, and the need is accepted in the melting object which carried out heating fusion of this kneading object, and the aqueous medium heated more than the softening temperature of resin. The first process : under application-of-pressure conditions The process, the second process to mix : under the process which a mechanical means distributes [process] the mixture of this melting object and a high-temperature-hot-water nature medium in an aqueous medium, and makes the particle of this melting object generate, and third process:atmospheric pressure, maintaining the temperature more than the softening temperature of resin The process which manufactures a resin particle by cooling to below the softening temperature of resin, and below the boiling point of water, preventing the welding of the particles of this melting object, The fourth process : The process which manufactures the meeting object of this resin particle by making a resin particle condense and carrying out welding further, fifth process: — the process (the toner in this invention points out what dried the meeting object of the resin particle manufactured at the fourth process) which dissociates and washes the meeting object of a resin particle from an aqueous medium, is dried and manufactures a toner — since — it becomes.

[0053] The melting object of the raw material for toners in the first process can be acquired by heating the raw material for toners containing polyester resin more than the softening temperature of this resin. In this case, one or more sorts chosen from the additive of various coloring agents, a release agent, a charge control agent, or others as a raw material for toners can be used with polyester resin. Although heating fusion of what only mixed the powder-like raw material may be carried out in that case and a melting object may be manufactured, it is desirable to use what carried out heating fusion and was kneaded at more than the softening temperature of the polyester resin to be used and below pyrolysis temperature using a pressurized kneader, a two heating roll, a biaxial extrusion kneading machine, etc. Moreover, raw materials other than polyester resin, such as a coloring agent, may carry out melting kneading with polyester resin as a masterbatch beforehand.

[0054] As for the polyester resin used by this invention, it is desirable that it is acidic group content polyester resin, and it is desirable by neutralizing this acidic group that it is polyester resin (it is expressed as self-water-dispersion resin below) used as self-water-dispersion. The resin which has self-water-dispersion can be distributed to stability, even if it uses neither a distributed stabilizer nor a surfactant into the increase of a hydrophilic property, and an aqueous medium, when an acidic group serves as an anion mold. As an acidic group, although acidic groups, such as a carboxyl group, a sulfonic group, and a phosphoric-acid radical, are mentioned, a carboxyl group is desirable from

the field of the electrification property of a toner especially. Moreover, as an alkali for neutralization, there is especially no limit, for example, the inorganic base like a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and ammonia and the organic base like diethylamine, triethylamine, and isopropylamine are used. Especially, the inorganic base like ammonia and a sodium hydroxide is desirable. In order to distribute the above-mentioned coloring resin melting object to stability in an aqueous medium, adding a suspension stabilizer and a surfactant can also obtain a particle. However, since there is an inclination for an electrification property to deteriorate under the effect of a distributed stabilizer or an emulsifier in using as a toner, it is desirable to use self-water-dispersion resin.

[0055] Moreover, it is desirable still more desirable that it is water, and the aqueous medium to be used is deionized water.

[0056] Although a distributed stabilizer, a surfactant, or an alkali may be added on said melting object and you may distribute underwater, if the stability of resin is taken into consideration, it will add in an aqueous medium.

[0057] The second process is a process which a mechanical means distributes [process] the mixture of the melting object and high-temperature-hot-water nature medium which were obtained at the first process in an aqueous medium, maintaining the temperature more than the softening temperature of resin, and makes the particle of said melting object generate. As equipment for distributing said melting object by the mechanical means in an aqueous medium, and making the particle of said melting object form, maintaining to the temperature more than the softening temperature of resin For example, it is desirable to use the high-speed revolution mold continuous system emulsification disperser prepared on the same axle so that slight spacing might be held and a rotator might gear with this stator mutually the ring-like stator which has a slit, and the ring-like rotator which has a slit. As such equipment, there is cavitron (incorporated company Euro tech), for example. About the detail of this equipment, and the manufacture mechanism of the resin particle by this equipment, it is indicated by JP,09-311502,A and the particle of said melting object can be obtained with a non-solvent by using this equipment.

[0058] In the third process, the water dispersion of the particle of said melting object acquired from the outlet of the above high-speed revolution mold continuous system emulsification dispersers is quickly cooled to the temperature below the boiling point of water, and below the glass transition temperature of resin as promptly as possible, while the particles of said generated melting object collide and an aggregate does not occur.

[0059] The heat exchanger marketed can be used as equipment cooled quickly, and it cools, carrying out heat exchange to cooling water. Although especially a cooling rate is not limited, in order to make it an aggregate not occur, it is desirable that it is 10 degrees C/second or more.

[0060] After cooling quickly to near the glass transition temperature of polyester resin, by returning a pressure to atmospheric pressure by the pressure control valve, the particle of said melting object solidifies and the slurry of a resin particle is obtained.

[0061] The range of 0.1-6 micrometers of 50% volume mean particle diameter of a resin particle is 4 micrometers exceeding 1 micrometer more preferably. It is desirable that it is especially the range of 3 micrometers exceeding 1 micrometer. Since it is not enough encapsulated with resin when smaller [than 0.1 micrometers] and a coloring agent and a release agent are used, it has an adverse effect on an electrification property and a development property and is not desirable. Moreover, if particle size is large, since the particle size of the meeting object of the resin particle obtained eventually becomes large, it may be necessary to be 6 micrometers or less. Moreover, since it will become easy to generate a big and rough particle if larger than 6 micrometers, it is not desirable.

[0062] In addition, the particle diameter of the resin particle before the above-mentioned meeting in this invention is the value measured using 15-micrometer aperture tube of the multi-sizer TALL mold by the U.S. coal tar company.

[0063] The resin particle obtained even at the third process is made to condense, the meeting object of this resin particle is made to generate, and the toner particle of a desired particle size is made to form by carrying out welding further at the fourth process. Condensation and welding actuation can acquire condensation and a welding object by controlling temperature, salt concentration, PH, stirring conditions, etc. suitably.

[0064] In the fourth process of this invention, when the resin particle which consists only of polyester resin is manufactured according to the above-mentioned process for example, coloring agent dispersion liquid, charge control agent dispersion liquid, release agent dispersion liquid, etc. can be manufactured separately, it can add to the slurry in which the resin particle which consists only of said polyester resin has suspended one or more sorts of those dispersion liquid, and condensation and welding actuation can be performed after that.

[0065] Or when the resin particle which consists of polyester resin, polyester resin, such as combination of a coloring agent, and one or more sorts of other raw materials for toners is manufactured according to the above-mentioned process, the various above-mentioned dispersion liquid can be added and the fourth process can be performed. It also becomes possible to manufacture a toner, exposing various additives, such as a charge control agent, on the front face of the meeting object particle manufactured at the fourth process by doing so, and the surface physical properties of a toner can be controlled according to various applications.

[0066] The various dispersion liquid used here can be obtained as follows. For example, each matter is added to the surface active agent of the Nonion system represented with polyoxyethylene alkyl phenyl ether etc., the surface active agent of the anion system represented with alkylbenzene sulfonates or the surface active agent of the cation system represented with quaternary ammonium salt, and underwater, and it can prepare by the mechanical grinding method by media. Or dispersion liquid can be prepared using self-water-dispersion polyester resin with the same distributed means as the bottom of existence of a basic neutralizer instead of a surfactant. Moreover, what carried out melting kneading with polyester resin beforehand may be used for the color pigment used here, a release agent, and a charge control agent. In this case, extent which various ingredients expose to a particle front face is eased,

and a desirable property is given in an electrification property and a development property because resin adsorbs. [0067] Although it is possible to take operation gestalten various in the range which does not spoil the meaning of invention in this invention as indicated above, as a desirable operation gestalt, there are following ** - ** especially.

** Carry out melting kneading of a release agent and the charge control agent polyester resin, a color pigment, and if needed. How to manufacture a resin particle according to the first above-mentioned process - the third process, and to perform condensation and a fusing process, ** Manufacture the resin particle which consists of polyester resin according to the first above-mentioned process - the third process. Melting kneading of the approach and ** polyester resin which perform condensation and a fusing process after preparing independently one or more sorts of each dispersion liquid of a release agent and a charge control agent the dispersion liquid of a color pigment and if needed, respectively and mixing them, and the release agent is carried out. The approach, [0068] which manufacture a resin particle according to the first above-mentioned process - the third process, mix the dispersion liquid of a charge control agent the dispersion liquid of a coloring agent, and if needed, and perform condensation and a fusing process By the way, in order to hold the frictional electrification engine performance good, it is effective to consider as the toner structure where making it not exposed [a coloring agent etc.] to a toner particle front face, i.e., a coloring agent etc., was connoted by the toner particle. It is also the cause that some of coloring agents to contain and other additives (usually wax etc.) expose aggravation of the electrification nature accompanying diameter[of a granule]-izing of a toner to a toner particle front face. That is, even if the content (% of the weight) of a coloring agent etc. is the same, the surface area of a toner particle increases by diameter-ization of a granule, the ratio of the coloring agent exposed to a toner particle front face, a wax, etc. increases, as a result, the presentation of a toner particle front face changes a lot, the frictional electrification engine performance of a toner particle changes a lot, and proper electrification nature becomes is hard to be obtained.

[0069] As for the resin particle of this invention, it is desirable for the coloring agent, the wax, etc. to be connoted by binding resin, and a good printing image is obtained by becoming the structure where it was connoted in this way. It can be easily judged by observing the cross section of a particle by TEM (transmission electron microscope) that neither the coloring agent nor the wax is exposed to a toner particle front face. If, and the cross section which carried out resin embedding of the toner particle, and was more specifically cut with the microtome will be dyed by ruthenium oxide etc. and will be observed by TEM, it can check a coloring agent, a wax, etc. being connoted in a particle and distributing to homogeneity mostly.

[0070] Therefore, in order to perform connotation of a coloring agent and a release agent positively, the approach of above ** is desirable. However, from a viewpoint of excluding efforts, such as washing by color substitute of manufacturing facilities, such as kneading equipment, the approach of ** or ** is desirable. It is [to choose from the field of the demand characteristics over the class of pigment, or a toner suitably] good whether it carries out by which process or in what kind of combination it carries out.

[0071] The operation of the electric double layer by carboxylate is distributing to stability the resin particle which is obtained even at the third process and which was formed from self-water-dispersion resin in an aquosity medium. It can be made to condense by adding the acid which destroys an electric double layer in the aquosity medium which the resin particle is distributing, or the electrolyte which makes an electric double layer small. As acid, acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, an acetic acid, and oxalic acid, are used, for example. As an electrolyte, a water-soluble salt organic [such as a sodium sulfate sulfuric-acid ammonium, potassium sulfate, magnesium sulfate, sodium phosphate, a sodium dihydrogenphosphate, a sodium chloride, potassium chloride, an ammonium chloride, chlorination calcium, and sodium acetate] and inorganic is used. These matter added in order to make it condense may be independent, or may mix two or more kinds of matter. Moreover, welding can warm an aquosity medium to the temperature more than the glass transition temperature of resin, and can carry it out to it.

[0072] Moreover, the flocs of the resin particle generated by the acid at this time weld, and in order to prevent forming the meeting object more than the particle diameter made into the object, the inorganic distribution stabilizer and surfactant which are represented by hydroxyapatite may be added. Ionicity or nonionic surfactants can be used as a surfactant. Especially, a nonionic surface active agent is desirable, for example, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, etc. can be used. These surfactants may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. Moreover, the cloudy point of a nonionic surface active agent is [a thing 60 degrees C or more] desirable.

[0073] Moreover, stirring is important when advancing uniform condensation and welding, for example, it is used, choosing it from an aerofoil etc. suitably for stirring equipment which is indicated by JP,9-114135,A, a support aerofoil, a turbine blade, a FAUDORA aerofoil, a full zone aerofoil, the Max blend aerofoil, a cone CAPE aerofoil, a helical aerofoil, a double helical aerofoil, and a half moon.

[0074] The configuration of the meeting object of the resin particle obtained at the fourth process can be changed from an infinite form to a globular form with extent of welding. For example, if it expresses by whenever [mean circle form], it is possible to make it change to 0.85-0.99. in addition — although it asks by whenever [this mean circle form] taking the SEM (scanning electron microscope) photograph of the toner particle obtained by drying the meeting object of a coloring resin particle, and measuring and calculating it etc. — the TOA Medical Electronics Co., Ltd. make — since it will be easily obtained if flow type particle image analysis apparatus FPIP-1000 are used, in this invention, the value measured with this equipment is considered as whenever [mean circle form].

[0075] In the fifth process, the dispersion liquid of the meeting object of the resin particle obtained at the fourth

process remove dust, such as a resin piece, and a big and rough particle by letting the wet vibrating screen pass, and can carry out solid liquid separation with the means of well-known common use of a centrifugal separation machine or a filter press, a belt filter, etc. Subsequently, a toner particle can be obtained by drying a particle. As for the toner particle manufactured using the emulsifier or the distributed stabilizer, more fully washing is desirable. Since an organic solvent is not included in the waste fluid discharged at this time, the burden of waste fluid processing decreases extremely.

[0076] As the desiccation approach, although each approach of well-known common use can adopt, toner particles are thermal melting arrival and the temperature which is not condensed, and the approach of drying under ordinary pressure or reduced pressure, the method of making it freeze-dry, etc. are mentioned, for example. Moreover, the method of performing simultaneously separation and desiccation of the toner particle from an aqueous medium is also mentioned using a spray dryer etc. While a toner particle heats at thermal melting arrival or the temperature which is not condensed especially, the approach of using the approach of stirring fine particles and drying under reduced pressure, the flash plate jet dryer (Seishin Enterprise, Inc.) of making it dry in an instant using stoving airstream, etc. is efficient, and desirable. At a desiccation process, the moisture between particles is only removed fundamentally, a residual monomer like a polymerization method toner or a residual solvent is not into a particle, and a toner particle with very high safety can be obtained simple. Moreover, since the acid unreacted part raw material which usually exists in polyester resin also flows out into an aqueous medium (washed), the content of the unreacted raw material in a toner decreases, and it is advantageous in respect of safety compared with the toner of the grinding method.

[0077] it is measurement according to the multi-sizer TAIL mold by the coal tar company about the particle size distribution of the toner obtained by the process of this invention, and 50% volume particle size / 50% number particle size is 1.25 or less — it is desirable and is 1.20 or less more preferably. It is [that it can be easy to obtain a good image with being 1.25 or less] desirable. Moreover, as for GSD, it is desirable that it is 1.30 or less, and it is 1.25 or less more preferably. In addition, GSD is measurement with the multi-sizer TAIL mold by the coal tar company, and is a value calculated by the square root of (16% volume particle size / 84% volume particle size). Particle size distribution become Sharp, so that the value of GSD is small, and a good image is obtained.

[0078] What is in the range of 1–13 micrometers from points, such as image quality acquired, as the volume mean particle diameter as a toner obtained by the process of this invention is desirable, and it may be easy to obtain matching with a machine present [about 3–10 micrometers], and is more desirable. If it is in a color toner, volume mean particle diameter is suitable for about 3–8 micrometers. When volume mean particle diameter becomes small, it becomes thin, the effectiveness that the toner consumption per page decreases is also discovered, and the thickness of the toner layer which definition and gradation nature not only improve, but forms a printing image is desirable.

[0079] Although the dried toner particle is usable as a developer even when it remains as it is, it is desirable to add external additives, such as an inorganic oxide particle of well-known common use and an organic polymer particle, on a toner particle front face as an external additive for toners. Non-subtlety particles, such as a hydrophobic silica and titanium oxide, or an organic particle is effective in improving physical characteristics, such as a fluidity and electrification nature, when a toner particle ** outside and it uses as a dry-developing agent by the electrostatic printing method. The hydrophobic silica from which the class of external additive was processed by various silicone oil is used suitably. For example, the hydrophobic silica processed by dimethyl silicone oil, alkyl denaturation silicone oil, alpha-methylstyrene denaturation silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, olefin denaturation silicone oil, etc. is mentioned. Outside ***** is processed using the model of well-known common use.

[0080] By mixing a carrier to the above-mentioned toner particle, it can consider as an electrostatic-charge image developer. The developer for electrostatic-charge image development of this invention becomes from the toner of this invention, a magnetic carrier, and the magnetic carrier that carried out the resin coat preferably at a front face.

[0081] Although the core agent (magnetic carrier) of the carrier used for this invention can use the iron powder used for the usual 2 component development method, magnetite, a ferrite, etc., since true specific gravity is low, and is high resistance, it excels in environmental stability and it is easy to make it a globular form especially, a ferrite with a good fluidity or magnetite is used suitably. Especially the configuration of a core agent cannot interfere a globular form, an infinite form, etc., and can use them. Although mean particle diameter is generally 10–200 micrometers, in order to print a high resolution image, 30–110 micrometers is desirable.

[0082] moreover, as coating resin which covers these core agents For example, polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polyacrylonitrile, Polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, A polyvinyl chloride, a polyvinyl carbazole, a polyvinyl ether polyvinyl ketone, A vinyl chloride / vinyl acetate copolymer, styrene / acrylic copolymer, the straight silicon resin that consists of ORGANO siloxane association, or its denaturation article, A fluoro-resin, acrylic resin (meta), polyester, polyurethane, a polycarbonate, phenol resin, amino resin, melamine resin, benzoguanamine resin, a urea resin, amide resin, an epoxy resin, etc. can be used.

[0083] Also in these, especially silicon resin and acrylic resin (meta) are excellent in electrification stability, coat reinforcement, etc., and can use it more suitably. Moreover, adjustment of the amount of coats of coat agents, such as silicon, addition of a charge control agent, addition of the conductive material represented by carbon, etc. can adjust the electrification property of the developer which consists of a toner particle and a carrier. That is, the resin coat carrier used by this invention is a resin coat magnetism carrier covered with one or more sorts of resin chosen from silicon resin and acrylic resin (meta), using a ferrite or magnetite as a core agent, and it is desirable to add a

charge control agent, carbon, etc. to coat existence, and to adjust an electrification property to it by the case.

[0084] Although especially the coat approach of the resin to a carrier core material front face does not choose a means, a coat resin solution is mixed with a carrier core material in the dip coating immersed into the solution of coat resin, the spray method which sprays a coat resin solution to a carrier core material front face or the fluidized bed process which sprays a carrier in the condition of having made it floating by floating Ayr, and a kneader coating machine, and the kneader coating-machine method for removing a solvent etc. is mentioned.

[0085] Although it is not limited especially if the solvent used into a coat resin solution dissolves coat resin, toluene, a xylene, an acetone, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, dioxane, etc. can be used, for example. The thickness of the enveloping layer on the front face of a carrier is usually 0.1-3.0 micrometers.

[0086] The carrier suitably used by this invention covered with resin is heat-treated if needed. It becomes the carrier which the coat was strengthened by heat crosslinking reaction and was more excellent in endurance and is desirable when it covers with the resin containing especially a bridge formation component.

[0087] Moreover, if it heat-treats, the amount of electrifications when mixing with a toner according to the temperature condition is controllable. Generally, the amount of electrifications tends to become high, so that whenever [stoving temperature] is high. Usually, heat-treatment is performed at the temperature of 100 degrees C - 300 degrees C for 10 minutes to 5 hours.

[0088] And since carriers may have fixed after heat-treatment, a carrier particle may be unfolded, applying stress.

[0089] Although especially the weight rate of the hydrophobic silica processed by silicone oil and a resin coat magnetism carrier is not restricted, they are usually per carrier 100 weight section, the toner particle 1 - 5 weight sections. Although the amount of electrifications will become high and the number of different charged particles will also decrease since frictional electrification becomes advantageous if fewer than 1 weight section, the amount of imprints decreases and it is not desirable. Moreover, it is not desirable in order for frictional electrification to become inadequate and to see inclinations, such as lowering of the standup of electrification, and an increment in a different charged particle, if it increases more than 5 % of the weight.

[0090] Moreover, the toner of this invention can be used for the airline printer of the usual nonmagnetic 1 component development method or the airline printer of a 2 component development method, the airline printer of a magnetic 1 component development method, etc. Moreover, it lets the hole on the flexible printed circuit board which has around the electrode of the function to adjust the fine-particles toner by which frictional electrification was carried out using the nonmagnetic 1 component developer which has a developer support roll and layer specification-part material for toner through put etc. pass, and can be used suitable for the printer of the so-called toner jet method of the method which sprays the paper on a back plate directly and forms an image etc. The toner of this invention can make an electrostatic-charge image able to form on a latent-image supporter, can develop the obtained electrostatic-charge image using the developer supported on developer support, can imprint the toner image formed on said **** supporter on imprint material, such as paper and a film, and can be printed by the image formation approach which carries out heat fixation of the toner image on this imprint material with a heat roll.

[0091] As for the heat roll used here, it is desirable not to use offset prevention liquid. Moreover, it is desirable that the mold release layer of a heat roll contains a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer. If offset prevention liquid is used, since it will produce trouble in the writing after printing since silicone oil etc. shifts to printing paper or an OHP sheet in addition to the problem of a maintenance, or the problem of with [of oil] Beto etc. will occur, it is desirable not to use offset prevention liquid. Moreover, when the mold release layer of a heat roll contains a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, fatigue degradation of a fixation roll is prevented and the life of the anchorage device itself can be lengthened. Moreover, since the mold-release characteristic is high, even if it does not use offset prevention liquid, offset is not caused but good fixation is attained.

[0092]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to this. In addition, in especially this example and the example of a comparison, as long as there is no display, the section is the weight section and water is the mind of deionized water.

[0093] As a multiple-valued carboxylic acid, trimellitic anhydride (TMA), (Example of polyester resin composition) As a divalent carboxylic acid, a terephthalic acid (TPA), isophthalic acid (IPA), As aromatic series diol, polyoxypropylene (2.4) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (BPA-PO), A polyoxyethylene (2.4) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (BPA-EO), Ethylene glycol (EG) is used as aliphatic series diol by each mol presentation ratio shown in a table 1. Tetrabutyl titanate is taught to a separable fresco at 0.3 % of the weight to the total amount of monomers as a polymerization catalyst. A thermometer, a stirring rod, a capacitor, and nitrogen installation tubing in this flask upper part in an installation electric heat mantle heater After making it react at 220 degrees C under an ordinary pressure nitrogen air current for 15 hours, sequential reduced pressure was carried out and the reaction was continued by 10mmHg. The reaction was pursued by the softening temperature according to ASTM-E 28-517, stopped the vacuum in the place where softening temperature became predetermined temperature, and ended the reaction. The compound presentation and compound physical-properties value (weighted solidity) of resin are shown in a table 1.

[0094]

[A table 1]

表 1

樹脂番号			R1	R2	R3	R4
樹脂組成	TPA		36.9	34.7	35.8	31.2
	IPA		9.2	8.7	12.2	11.6
	TMA					5.2
	BA			5.8		
	BPA-E0		11.3	27.1		24.0
	BPA-P0		22.5		22.0	
	EG		20.1	20.7	27.0	28.0
	TMP			3.0	3.0	
			100mol%	100mol%	100mol%	100mol%
樹脂特性	ゲル分（重量%）		0	0	3	6
	FT値	Tfb	89	83	116	135
		T1/2	100	96	136	163
		Tend	107	105	141	178
	GPC	Mw	5700	8700	71000	86000
		Mw/Mn	2.7	4.3	20.5	26.9
		>60万	0	0	2.1	3.5
		<1万	100	100	42	40
	DSC Tg		54	56	63	65
	酸価（KOHmg/g）		6.8	6.7	8.7	10.3
樹脂タイプ		直鎖型	分岐型	架橋型	架橋型	

>600,000; — the rate of surface ratio of a with a molecular weight of 600,000 or more component — < — 10,000 ; the surface ratio of a with a molecular weight of 10,000 or less component — rate TMA; trimellitic anhydride TPA; terephthalic-acid IPA; isophthalic acid BPA-PO; — polyoxypropylene (2.4) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane BPA-EO; polyoxyethylene (2.4) -2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane EG; — ethylene glycol BA; benzoic-acid TMP; trimethylol propane FT value; flow tester value [0095] In a table 1, "T1/2 temperature" is the value measured using the Shimadzu flow tester (CFT-500) with 1.0mm [of diameters of a nozzle] phix1.0mm and 10kg of loads of per an unit area (cm2), and the programming rate of 6 degrees C/m as mentioned above. Moreover, "Tg" which is glass transition temperature (degree C) It is the value measured with the programming rate of 10 degrees C/m by the second run method using the Shimadzu differential scanning calorimeter (DSC-50).

[0096] (Preparation of a melting kneading object) After pre mixing resin, a coloring agent, and a release agent, it kneaded with the 2 shaft kneading extruder, and the melting kneading object was prepared. Beforehand, with 2 rolls, by the weight ratio of resin (R1) / pigment =1/1, crushing of what was masterbatch-ized was carried out, and it was used about the color pigment. Combination of the produced melting kneading object is shown in a table 2.

[0097]

[A table 2]

表 2

混練体No.	樹脂		着色剤		離型剤	
	比率	配合量	種類	配合量	種類	配合量
MB 1	R1/R4 40/60	R1/R4 35.6/53.4部	カーボン	6部	カルナバ	5部
MB 2	R2/R4 40/60	R2/R4 35.6/53.4部	カーボン	6部	カルナバ	5部
MB 3	R1/R3 3/97	R3 89部	シアン マスター	6部	カルナバ	5部
MB 4	R1/R4 40/60	R1/R4 33.8/55.2部	シアン マスター	6部	カルナバ	5部
MB 5	R1/R4 40/60	R1/R4 33.8/55.2部	イエロー マスター	6部	カルナバ	5部
MB 6	R1/R4 40/60	R1/R4 31/54部	マゼンタ マスター	10部	カルナバ	5部

[0098] The release agent and coloring agent which were shown in a table 2 are as follows.

KARUNABA: "carnauba wax 1 No." (Kato traveling-abroad importation)

Carbon: "ELFTEX-8" (Cabot Corp. make)

The pigment used for the cyanogen master: First gene blue TGR (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

The pigment used for yellow Master: SHIMURA first yellow 8GR (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

The pigment used for the Magenta master: First gene super Magenta R (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

[0099]

[A table 3]

表 3

ブレンド樹脂の特性		R1/R4 40/60	R2/R4 40/60	R1/R3 3/97
樹 脂 特 性	ゲル (重量%) 分	3.5	1.5	3.0
	FT値	Tfb	115	110
		T1/2	143	138
		Tend	156	142
	GPC	Mw	53600	47600
		Nw/Mn	20.66	21.4
		> 60万	2.0	1.5
		< 1万	62	66
	DSC Tg	58	58	63
	酸価 (KOHmg/g)	8.9	8.0	8.5

>600,000; — the rate of surface ratio of a with a molecular weight of 600,000 or more component — < — 10,000 ;

Rate of surface ratio of a with a molecular weight of 10,000 or less component [0100] The property of the blend resin used in a table 2 was shown in a table 3. The blend of resin blended the resin particle which passed 200 meshes by the above-mentioned weight ratio, and measured each physical-properties value.

[0101] (Example 1) The melting kneading object MB1 was heated to 190 degrees C, and it sent into cavitron CD 1010 (incorporated company Euro tech) at the rate of 60g/m. The aqueous medium was sent into cavitron at the rate of per minute 1 L, heating 0.5% of the weight of rare aqueous ammonia at 160 degrees C with a heat exchange machine. The rate of a rotator was operated by 9000rpm, the pressure was operated by 7 kg/cm², and the obtained slurry was cooled and taken out to 60 degrees C. Furthermore, it diluted with deionized water and the solid content content was prepared to 20%.

[0102] 20% of brine 60 section was added to the dispersing element 400 section of the obtained resin particle, temperature up was carried out to 65 degrees C, and it stirred for 30 minutes, and was made to condense. 3h was stirred at 85 degrees C after that, and welding was performed. The obtained slurry performed solid liquid separation and washing with the centrifugal separator, after that, dried with the vacuum dryer and obtained the toner particle. The toner particle was produced using MB2-MB6 by the same actuation. The property of the obtained toner particle is shown in a table 4.

[0103] (Example 2) The melting kneading object MB1 was heated to 190 degrees C, and it sent into cavitron CD 1010 at the rate of 60g/m. The aqueous medium was sent into cavitron at the rate of per minute 1 L, heating 0.5% of the weight of rare aqueous ammonia at 160 degrees C with a heat exchange machine. The rate of a rotator was operated by 9000rpm, the pressure was operated by 7 kg/cm², and the obtained slurry was cooled and taken out to 60 degrees C. Furthermore, it diluted with deionized water and the solid content content was prepared to 20%.

[0104] 20% of brine 60 section was added to the dispersing element 400 section of the obtained resin particle, temperature up was carried out to 65 degrees C, and it stirred for 30 minutes, and was made to condense. 6h was stirred at 85 degrees C after that, and welding was performed. The obtained slurry performed solid liquid separation and washing with the centrifugal separator, dried with the vacuum dryer after that, and obtained the toner particle. The toner particle was produced using MB2-MB6 by the same actuation. The particle 3 micrometers or less needed to perform [volume mean particle diameter] the classification for neither of the toner particles below at 3% (number). The property of the obtained toner particle is shown in a table 4.

[0105]

[A table 4]

表 4

	溶融 凝練物	融着前の 粒径	トナー粒子特性 (融着後)			
		Dv50 (μm)	Dv50 (μm)	Dv50/Dn50	GSD	平均円 形度
実施例 1	MB1	2.8	6.8	1.16	1.23	0.96
実施例 2	MB1	2.8	7.1	1.18	1.24	0.98
実施例 3	MB2	2.5	6.7	1.16	1.22	0.95
実施例 4	MB3	4.3	7.4	1.21	1.26	0.95
実施例 5	MB4	2.4	6.9	1.17	1.23	0.96
実施例 6	MB5	2.6	6.7	1.16	1.23	0.96
実施例 7	MB6	2.8	6.9	1.19	1.21	0.94

* The particle size in front of welding is the value measured using 15-micrometer aperture tube of the multi-sizer TAIL mold by the U.S. coal tar company.

* The particle size after welding is the value measured using 100-micrometer aperture tube of the multi-sizer TAIL mold by the U.S. coal tar company.

[0106] When the cross section which carried out resin embedding of each obtained toner particle, cut with the microtome, and was further dyed with the ruthenium acid tetroxide was observed by TEM (transmission electron microscope), the condition of a pigment and a wax having been connoted by binding resin and distributing to homogeneity mostly in a particle was observed. Then, the hydrophobic silica 0.5 section and the titanium oxide 0.5 section were ** (ed) outside in the toner particle 100 obtained section using the Henschel mixer, and the fine-particles toner (toner for electrostatic-charge image development) was obtained.

[0107] Fixation temperature was searched for by the fixation sex test shown below, and the range of the upper limit and lower limit showed <assessment of toner> fixation temperature width of face.

[0108] Each fine-particles toner of an example and the example of a comparison is used. Printing paper (Fixation sex test) By 90mm/second in speed It is established by letting it pass on the heat roll (what covered the up heat roll surface with the tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer having been used) of RIKOIMAJIO DA-250. The Scotch tape (trademark) was stuck on the image after fixation, ID after exfoliation (image concentration) is 90% or more of original ID, and skin temperature of a heat roll in case generating of offset is not seen was made into "fixation temperature." From the result shown in a table 5, it was checked that the thing of the example of this invention of fixation initiation temperature and hot-proof offset temperature is good under the oilless fixation conditions which do not perform oil spreading.

[0109] (It **** and examines) Although ***** was performed using the copying machine and nonmagnetic 1 component printer by the commercial nonmagnetic 2 component development method and fogging, definition, and gradation nature were evaluated about the fine-particles toner of each example again, respectively, the image with good all was obtained.

[0110] The assessment approach of the OHP visibility shown below estimated OHP permeability.

(The assessment approach of OHP visibility (color transparency)) The non-established image by the color toner was formed on the OHP sheet, and the non-established image was established with the fixation tester prepared independently. It was established by letting it pass on the heat roll (oilless mold: covering with a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer) of RIKOIMAJIO DA-250 by 90mm/second in the heat roll temperature of 160 degrees C, and speed. The OHP sheet printed by the clo was placed on the OHP sheet created in the above-mentioned procedure, it projected on the screen with the over head projector, and viewing estimated the visibility of an alphabetic character. The assessment result expressed as "x" that from which "**" and an alphabetic character cannot distinguish that to which "O" and an alphabetic character fade that an alphabetic character looks vividly. Although the thing using bridge formation resin was a little inferior in visibility, other samples showed good OHP permeability.

[0111] (Heat-resistant shelf-life assessment) About the toner of an example, when the heat-resistant blocking sex test for 50 degree-Cx three days was performed, condensation was seen in no toners again.

[0112] (The amount measurement of electrifications) After measurement of the amount of electrifications produced the developer by 3/97 of combination and stirred the ferrite carrier (particle size of 90 micrometers) of a toner and a silicon resin coat which performed outside ** for 30 minutes with the ball mill, it measured with the blowing off method. Any sample shows the almost same amount of electrifications, and the difference by the color understands that it is small.

[0113]

[A table 5]

表 5

	定着温度 (°C)	定着幅 (°C)	カラー 透明性	VOC (ppm)	帯電量 Q/M (μ C/g)
実施例 1	135-195	60	-	18	-18.9
実施例 2	134-195	61	-	16	-18.4
実施例 3	132-194	62	○	20	-19.1
実施例 4	146-200	54	△	22	-21.4
実施例 5	128-196	68	○	18	-21.2
実施例 6	132-195	63	○	19	-20.6
実施例 7	134-197	63	○	16	-19.8

[0114] (Example 1 of a comparison) After mixing R1 as the 89 sections and a coloring agent and pre mixing the carnauba wax 5 section as the carbon 6 section and a release agent as resin, it kneaded with the 2 shaft kneading extruder, and the melting kneading object was prepared. The obtained melting kneading object was heated to 190 degrees C, and it sent into cavitron CD 1010 (incorporated company Euro tech) at the rate of 100g/m. It sent into cavitron at the rate of per minute 1 L as an aqueous medium, heating 0.5% of the weight of rare aqueous ammonia at 160 degrees C with a heat exchange machine. The rate of a rotator was operated by 8000rpm, the pressure was operated by 7 kg/cm², and the obtained slurry was cooled and taken out to 60 degrees C. Furthermore, it diluted with deionized water and the solid content content was prepared to 20%. Then, the centrifugal separator performed solid liquid separation, after water washing, it dried with the vacuum dryer and the toner particle was obtained. For 6.7 micrometers and Dv50/Dn50, 1.38 and GSD was [Dv50 / whenever / 1.40 and mean circle form] 0.980, and volume mean particle diameter was [the particle 3 micrometers or less of the property of the obtained toner particle] 11% (number). The hydrophobic silica 0.5 section and the titanium oxide 0.5 section were *(ed) outside using the Henschel mixer, without classifying this toner 100 section, and the fine-particles toner (toner for electrostatic-charge image development) was obtained. When examined by *(ing) like the toner of an example using this toner, it became the print which is inferior also in any of fogging, definition, and gradation nature.

[0115]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the manufacture approach of the toner for electrostatic-charge image development of this invention, in a toner globular form [which uses polyester resin as binding resin] - variant, the good toner of particle size distribution with few fines can be efficiently manufactured with a non-solvent. Moreover, COD in waste fluid also becomes low excluding a residual solvent into a toner. Moreover, as for the obtained toner, fixable [good] is acquired with an oilless fixation heat roll.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-351140

(P2002-351140A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5	2 H 0 0 5
9/08	3 6 5	15/20	1 0 2	2 H 0 3 3
15/20	1 0 2	9/08	3 8 1	
			3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-160512(P2001-160512)

(22) 出願日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高柳 均

埼玉県さいたま市植竹町1-362-6-406

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法および該トナーを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を結着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供する。また、トナー中の残留揮発分を無くすための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供する

【解決手段】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱熔融することにより該トナー用原料の熔融体を製造し、次いで該熔融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法を課題の解決手段とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 該ポリエステル樹脂が酸性基を含有するポリエステル樹脂であり、塩基性中和剤の存在下に該ポリエステル樹脂を水性媒体中に乳化することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 該酸性基がカルボキシル基であり、該カルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の酸価が1～20KOHmg/gの範囲であることを特徴とする請求項2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 該ポリエステル樹脂の定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120～180℃、ガラス転移温度(Tg)が40～75℃、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.2以上であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 該ポリエステル樹脂がT1/2温度の異なる複数のポリエステル樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 該ポリエステル樹脂が、(A)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が80℃以上、120℃未満であり、ガラス転移温度が40～70℃の範囲である直鎖型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、(B)定荷重押し出し形細管式レオメーターによるT1/2温度が120℃以上、210℃以下であり、ガラス転移温度が50～75℃の範囲である架橋型、あるいは分岐型のポリエステル樹脂、を含有し、樹脂(A)と樹脂(B)の重量比率が(A)/(B)=20/80～80/20であり、T1/2温度をそれぞれT1/2(A)、T1/2(B)としたとき、 $20^{\circ}\text{C} < T1/2(B) - T1/2(A) < 100^{\circ}\text{C}$ の関係にあることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 該樹脂微粒子の50%体積平均粒径が0.1μm～6μmであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 該樹脂微粒子を乳化させる際に、スリットを有するリング状固定子とスリットを有するリング状回転子を、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子が相互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転型連続式乳化分散機を使用することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 該溶融体が少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナー用原料を加熱溶融して得られ

る溶融体であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項10】 該トナー用原料が更に離型剤を含有することを特徴とする請求項9記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 該離型剤が合成エステルワックス、および/または天然エステル系ワックスを含有することを特徴とする請求項10記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 静電荷像保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤担持体上に担持された静電荷像現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を転写材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、請求項1記載の製造方法により製造された静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 該ヒートロールにオフセット防止液を使用しないことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【請求項14】 該ヒートロールの離型層がテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を含むことを特徴とする請求項12記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機、プリンター、ファックス等に好適に用いられ、さらにはトナージェット方式のプリンター等にも用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真式の複写機、プリンター、ファックスなどにおいては、印刷画像品質のさらなる向上、あるいはマシンのコストダウン、小型化、省電力化、省資源化などのために、トナーに対して次のようなニーズが高まっている。

(1) 印刷画像の解像性や階調性の向上、トナー層の薄層化、廃トナー量の削減、ページ当たりトナー消費量の低減などのための、トナーの小粒径化

(2) 消費電力低減のための定着温度の低温化

(3) マシンの簡素化などのためのオイルレス定着化

(4) フルカラー画像における色相・透明性・光沢の向上

(5) 人間の健康に悪影響を与える懸念のある定着時のVOC(揮発性有機化合物)低減等である。

【0003】古くから行われている粉砕法による粉体トナーにおいても、基本的には小粒径化は可能であるが、

小粒径化に伴い、①トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の離型剤の比率が増大するために帯電制御が難しくなる、②トナー粒子が不定形のために粉体流動性が悪化する、③製造に要するエネルギーコストが高騰する、などの問題が生じ、粉碎法によるトナーでは上記のようなニーズを十分に満足することは、実際上困難である。

【0004】このような背景から、従来から重合法や乳化分散法によるトナー（以下、ケミカルトナーという）の開発が活発に行われてきた。重合法によるトナーに関しては、各種の方法が知られているが、中でも、モノマー、重合開始剤、着色剤および電荷制御剤等を分散安定剤を含有する水性媒体中に攪拌しながら加えて油滴を形成させ、その後、昇温して重合反応を行ってトナー粒子を得る懸濁重合法が広く知られている。あるいは、乳化重合、懸濁重合により微粒子を形成させ、その微粒子を凝集させ、さらに凝集した微粒子を融着させることによりトナー粒子を得る会合法も提案されている。しかしながらこのような重合法、あるいは重合法により製造された微粒子を用いる会合法では、トナー粒子の小粒径化には問題ないものの、結着樹脂の主成分がラジカル重合可能なビニル重合体に限定されていることから、カラートナーなどに好適なポリエステル樹脂やエポキシ樹脂によるトナーを製造することはできない。また、重合法では、VOC（未反応モノマーなどからなる揮発性有機化合物）低減が難しいという問題もあり、その改善が望まれている。

【0005】一方、乳化分散法によるトナーの製法は、特開平5-66600号公報や特開平8-211655号公報などに開示されているように、結着樹脂と着色剤等の混合物を水性媒体と混合して乳化させてトナー粒子を得るという方法であって、重合法と同様に、トナーの小粒径化や球形化に容易に対応できることに加え、重合法に比べ、①結着樹脂の種類の選択幅が広がる、②残留モノマー低減が容易である、③着色剤等の濃度を低濃度から高濃度まで任意に変化させることができる、などの利点を有している。

【0006】ところで、定着温度が比較的低く、また定着時に鋭敏に熔融して画像表面が平滑になりやすいトナー用結着樹脂としては、スチレン-アクリル樹脂よりもポリエステル樹脂が好ましく、特にカラートナーについては、可撓性に優れるポリエステル樹脂の方が好ましい。しかし、前述したように重合法では、ポリエステル樹脂を結着樹脂の主成分とするトナー粒子を製造することはできない。そこで、近年では、乳化分散法によってポリエステル樹脂を結着樹脂とする小粒径トナーを製造することが注目されている。

【0007】しかしながら前記の乳化分散法によってトナーを製造する各公開公報においては、以下に記述するように技術的に改善すべき点がある。

①溶剤を使用するため、有機溶剤を除去、回収する工程が新たに必要になり、廃水処理対策に負荷がかかる。

②微粒子の発生が不可避であり、また乳化ロスも生じることからトナーの収率が低下し、生産性が劣る。

【0008】このような課題を解決する製造方法として、たとえば、特開平10-020552号公報、特開平11-007156号公報等においては、ポリエステル樹脂を結着樹脂として使用して乳化分散した後、得られた微粒子を凝集させ、さらに融着させることによりトナー粒子を製造する方法を提案している。そのような製法によれば超微粒子の発生が無く、したがって乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープな分級フリーのトナーの製造が可能になると考えられるが、前記の先行技術は、いずれも有機溶剤を必須の成分としているため、①有機溶剤の除去、回収、②廃水負荷、③トナー粒子内の残留溶剤の除去等、新たな対策あるいは設備投資が必要であり、結果としてトナーの製造コストが高いものになってしまう。

【0009】ところで、トナー画像を定着する方式としては、ヒートロール定着方式が広く一般的に用いられているが、その際における良好な定着性及び耐オフセット性もトナーに求められる重要な特性である。最近の複写機、あるいはプリンターにおいては、処理速度の高速化が行われて、定着温度はより低温に、定着時間もより短時間となってきた。さらに、マシン構造の簡略化およびメンテナンスの容易さを実現するため、定着用のヒートロールにオフセット防止用のオイルを塗布しないオイルレス定着方式が開発され、これに適したトナーの要求が強まっている。これまで述べてきた各先行技術においては、定着温度の低温化や耐オフセット温度領域の広域化等に対する技術が十分に開示されていない。したがって、現在のところ、乳化ロスが無く、しかも粒度分布がシャープであり、なおかつオイルレス定着方式に適したトナーを提供しうるケミカルトナーを製造するための技術は得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、乳化ロスが無く、高収率で、しかも粒度分布がシャープなポリエステル樹脂を結着樹脂としたケミカルトナーを製造する新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、トナー中の残留揮発分を無くすための有機溶剤を用いない新規な製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ヒートロール定着方式に用いるトナーとして、オフセット防止液を使用しないで良好な定着／オフセット温度幅を有する、いわゆるオイルレス定着方式に適した新規なケミカルトナーの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は上記課題を解決する製造方法により得られた静電荷像現像用トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

る。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機溶剤を全く使用しないで、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料からなる樹脂溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、得られた樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を加熱溶融することにより該トナー用原料の溶融体を製造し、次いで該溶融体を水性媒体中に乳化させることにより樹脂微粒子を形成させ、その後、該樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造することの特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法を上記課題の解決手段とした。

【0013】また、本発明は、静電荷像保持体上に静電荷像を形成させ、該静電荷像を現像剤担持体上に担持された静電荷像現像用トナーからなる現像剤を用いて現像し、該静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を転写材上に転写し、該転写材上の該トナー画像をヒートロールにより熱定着することで転写材上に熱定着されたトナー画像を形成する画像形成方法において、上記製造方法により製造された静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法を上記課題の解決手段とした。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着剤と着色剤とを含有してなるものであり、結着樹脂がポリエステル樹脂からなるものである。結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとが脱水縮合されることによって合成される。

【0015】多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類などが挙げられる。これらの多塩基酸は、単独で用いることもでき、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多塩基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。

【0016】多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき脂肪族ジオール類；シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAのごとき脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオ

キサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のごとき芳香族ジオール類などが挙げられる。これらの多価アルコールは、単独で用いることもでき、2種以上を併用して用いることもできる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0017】なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び／又はモノアルコールを加えて、重合末端のヒドロキシル基、及び／又はカルボキシ基をエステル化し、ポリエステル樹脂の酸価を調整することができる。このような目的で用いるモノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。

【0018】ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを常法に従って縮合反応させることにより、製造することができる。例えば、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを、温度計、攪拌器、流下式コンデンサを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下で150～250℃で加熱し、副生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0019】このようなポリエステル樹脂の合成は、触媒を添加して行うこともできる。使用するエステル化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイドのごとき有機金属や、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシドなどが挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのごとき金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化アンチモンのごとき金属酸化物；テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシド、などが挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01～1重量%の範囲とするのが好ましい。

【0020】なお、このような縮重合反応において、特に分岐、または架橋ポリエステル樹脂を製造するためには、1分子中に3個以上のカルボキシ基を有する多塩基酸またはその無水物、及び／又は、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを必須の合成原料として用いられたい。

【0021】このようにして得られるポリエステル樹脂は、定荷重押し出し形細管式レオメーター（以下、フロ

ーテスターという) による測定値が以下の範囲のものであることが好ましい。すなわち、フローテスターによる流出開始温度 T_{fb} が $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲、 $T_{1/2}$ 温度が $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲、流出終了温度 T_{end} が $130^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲である。このようなフローテスター値を有するポリエステル樹脂を用いることにより、本発明の静電荷像現像用トナーは良好なオイルレス定着性を有するようになる。また、ガラス転移温度 (T_g) が $40 \sim 75^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

【0022】フローテスターによる流出開始温度 T_{fb} 、 $T_{1/2}$ 温度、流出終了温度 T_{end} は、本発明では島津製作所製フローテスター (CFT-500) を用いて求められている。このフローテスターは、図1(a)に示すようにノズル径 D が $1.0\text{mm}\Phi$ でノズル長さ (深さ) L が 1.0mm のノズル1を有するシリンダー2に、樹脂3 (重量 1.5g) を充填し、ノズル1と反対の側から単位面積 (cm^2) 当たり 10kg の荷重をかけ、その状態で毎分 6°C の昇温速度で加熱したときの、荷重面4のストローク S (荷重面4の沈み値) を測定することによって得られる。すなわち、昇温した温度とストローク S との関係を図1(b)に示すようにして求め、ノズル1からの樹脂3の流出が始まって急激にストローク S が大きくなり、カーブが立ち上がったときの温度を T_{fb} とし、また、ノズル1からの樹脂3の流出がほぼ終了してカーブがなだつたときの温度を T_{end} とする。そして、 T_{fb} のときのストローク S_{fb} と T_{end} のときのストローク S_{end} との中間値となる $S_{1/2}$ のときの温度を、 $T_{1/2}$ 温度としている。

【0023】この装置を用いた昇温法による測定は、試験時間の経過と共に一定の割合で昇温しながら試験することで、試料が固体域から遷移域、ゴム状弾性域を経て流動域に至るまでの過程を連続的に測定することができる。この装置により、流動域における各温度のせん断速度、粘度が簡便に測定できる。

【0024】流出開始温度 T_{fb} は、ポリエステル樹脂のシャープメルト性、低温定着性の指標となるもので、あまり高温であると低温定着性が悪化し、コールドオフセットが発生しやすくなる。また、あまり低温であると保存安定性が低下し、ホットオフセットが発生しやすくなる。したがって、本発明の静電荷像現像用トナーの流出開始温度 T_{fb} は $90^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

【0025】また、 $1/2$ 法によるトナーの熔融温度 $T_{1/2}$ 及び流出終了温度 T_{end} は、耐ホットオフセット性の指標となるもので、いずれもがあまり高温すぎると、溶液粘度が高くなるため粒子形成時の粒度分布が劣化する。また、いずれもが低温すぎるとオフセットが発生しやすくなり、実用性が低下する。そのため、 $1/2$ 法による熔融温度 $T_{1/2}$ は $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $130 \sim 160^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、流

出終了温度 T_{end} は $130^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $130^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。 T_{fb} 、 $T_{1/2}$ 、 T_{end} を上記範囲内とすることで幅広い温度範囲で定着が可能となる。

【0026】また、前述したポリエステル樹脂としては、架橋ポリエステル樹脂を含有し、該結着樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が $0.1 \sim 20$ 重量%の範囲、さらに好ましくは、 $0.2 \sim 10$ 重量%の範囲、さらに好ましくは $0.2 \sim 6$ 重量%の範囲であり、このように結着樹脂をテトラヒドロフラン不溶分が $0.1 \sim 20$ 重量%のポリエステル樹脂とすることにより、良好な耐ホットオフセット性を確保することができ、好ましい。 0.1 重量%よりも少ないと、耐ホットオフセット改善効果が不足するため好ましくない。 20 重量%よりも多いと溶液粘度が高くなりすぎ、定着開始温度が高くなり、定着性のバランスがくずれするため、好ましくない。また、シャープメルト性が損なわれるため、カラー画像における透明性、色再現性、光沢が劣るため好ましくない。

【0027】ここで、上記の、結着樹脂のテトラヒドロフラン不溶分については、樹脂 1g を精秤し、テトラヒドロフラン 40ml 中に加えて完全に溶解し、桐山濾紙 (No. 3) を置いたロート (直径 40mm) の上にラヂオライト (昭和化学社製 #700) 2g を均一に敷いて濾過し、ケーキをアルミシャーレ上にあけて、その後 140°C で 1 時間乾燥し、乾燥重量を測定する。そして、最初の樹脂サンプル量で乾燥重量中の残存樹脂量を割った値を百分率で算出し、この値を上記不溶分とする。

【0028】また、結着樹脂としては、低粘度の分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂を含有しているのがより好ましい。すなわち、本発明のポリエステル樹脂においては、結着樹脂を1種類のポリエステル樹脂によって構成してもよいが、一般的に高分子量で高粘性となる架橋型のポリエステル樹脂 (架橋ポリエステル樹脂) と、低分子量で低粘性となる分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂とをブレンドして用いることが、樹脂の製造上も、また良好な定着開始温度及び耐ホットオフセット性を得るためにも実際的であり好ましい。ブレンドして用いる場合には、ブレンドした樹脂のフローテスター値が上記数値範囲に入ればよい。本発明では、架橋ポリエステル樹脂はテトラヒドロフランに不溶な成分を有する樹脂を示し、分岐型、あるいは直鎖型ポリエステル樹脂は、前記のテトラヒドロフラン不溶分の測定方法において不溶分が検出されない樹脂を示す。

【0029】本発明では、結着樹脂として溶液粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を用いることができるが、たとえば、低粘度の分岐型あるいは直鎖型ポリエステル樹脂と架橋ポリエステル樹脂との混合物を用いる場合、以下に示すような条件の分岐型あるいは直鎖状ポリエステル樹脂 (A) と架橋型あるいは分岐型のポリエステル

樹脂 (B) との混合物とするのがより好ましい。この時、ブレンドした樹脂のフローテスター値は上記数値範囲内に入ることが好ましい。

【0030】すなわち、ポリエステル樹脂 (A) としてフローテスターによる $T1/2$ 温度が 80°C 以上、 120°C 未満であり、ガラス転移温度 T_g が $40^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ の分岐型あるいは直鎖状ポリエステル樹脂、またポリエステル樹脂 (B) として、フローテスターによる $T1/2$ 温度が 120°C 以上、 210°C 以下であり、ガラス転移温度 T_g が $50 \sim 75^{\circ}\text{C}$ の架橋型あるいは分岐型のポリエステル樹脂、さらに、これらポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) との重量比率が、

(A) / (B) = $20/80 \sim 80/20$ であり、また、 $T1/2$ 温度をそれぞれ $T1/2$ (A)、 $T1/2$ (B) としたとき、 $20^{\circ}\text{C} < T1/2$ (B) - $T1/2$ (A) $< 100^{\circ}\text{C}$ の関係にあるものが好ましく用いられる。

【0031】フローテスターによる各温度特性を考えると、樹脂 (A) の $1/2$ 法による融融温度 $T1/2$ (A) はシャープメルト性、低温定着性を付与するための指標となるもので、 $T1/2$ (A) が $80 \sim 115^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがより好ましく、 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが特に好ましい。

【0032】これらの性能により規定される樹脂 (A) は軟化温度が低く、ヒートロールによる定着プロセスにおいて、ヒートロールの低温化、或いはプロセス速度の高速化により、与えられる熱エネルギーが減少した場合でも、十分に融融し、耐コールドオフセット及び低温定着性に優れた性能を発揮する。

【0033】樹脂 (B) の $1/2$ 法による融融温度 $T1/2$ (B) 及び流出終了温度 T_{end} (B) がともに低すぎる場合には、ホットオフセットが発生しやすくなり、また、高すぎる場合には粒子形成時の粒度分布が悪化して生産性が低下するため、 $T1/2$ (B) は $125^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。

【0034】これらの性能により規定される樹脂 (B) は、ゴム弾性傾向が強く、かつ高い融融粘度を持つため、定着プロセスにおける加熱融融時でも融融したトナー層の内部凝集力が維持され、ホットオフセットが発生しにくく、かつ定着後もその強靱さから優れた耐摩擦性を発揮する。

【0035】樹脂 (A) と樹脂 (B) をバランス良く配合することで、広い温度領域における耐オフセット性能と低温定着性能を十分に満足するトナーが提供できる。

【0036】樹脂 (A) と樹脂 (B) の重量比率 (A) / (B) が小さすぎる場合には定着性に影響を及ぼし、また、大きすぎる場合には耐オフセット性に影響を及ぼすため、 $20/80 \sim 80/20$ であることが好ましく、 $30/70 \sim 70/30$ であることが更に好ましい。

【0037】また、樹脂 (A) と樹脂 (B) との $1/2$ 法による融融温度をそれぞれ $T1/2$ (A)、 $T1/2$ (B) としたときに、低温定着性と耐オフセット性の両立の観点から、また、樹脂間の粘度の差からくる問題を生じることなく均一に混合しやすくするためには、 $T1/2$ (B) - $T1/2$ (A) の範囲は 20°C を越え、 90°C 以下であることがより好ましく、 20 を越え $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。

【0038】本発明におけるガラス転移温度 (T_g) は、本発明においては島津製作所製示差走査熱量計 (DSC-50) を用いて、セカンドラン法で毎分 10°C の昇温速度で測定し、得られる値である。

【0039】ポリエステル樹脂 (A) の T_g が 40°C 未満、あるいはポリエステル樹脂 (B) の T_g が 50°C 未満であると、得られるトナーが貯蔵中または現像機中でブロッキング (トナーの粒子が凝集して塊になる現象) を起こしやすくなり好ましくない。一方、ポリエステル樹脂 (A) の T_g が 70°C を越えると、あるいはポリエステル樹脂 (B) の T_g が 75°C を越えると、トナーの定着温度が高くなり好ましくない。このように、結着樹脂となるポリエステル樹脂として、上記の関係にあるポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂 (B) を用いることにより、得られるトナーはより良好な定着性を有するようになり、好ましい。

【0040】さらに、ポリエステル樹脂からなる結着樹脂としては、テトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による分子量測定で、①重量平均分子量が3万以上、好ましくは37,000以上、②重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) が1.2以上、好ましくは1.5以上、③分子量60万以上の成分の面積比率が全体の0.3%以上、好ましくは0.5%以上、④分子量1万以下の成分の面積比率が20~80%、好ましくは30~70%、の条件を満たすことが良好な定着性を得るうえで好ましい。複数の樹脂をブレンドする場合には、最終的な樹脂混合物のGPC測定結果が上記数値範囲内に入ればよい。

【0041】本発明の製造方法に用いられるポリエステル樹脂において、分子量60万以上の高分子量成分は耐ホットオフセット性を確保する機能を有している。一方、分子量が1万以下の低分子量成分は樹脂の融融粘度を下げ、シャープメルト性を発現させ定着開始温度を低下するために効果的であり、分子量1万以下の樹脂成分を含有することが好ましい。オイルレス定着方式における低温定着、耐ホットオフセット性、透明性等の良好な熱特性を得るには、結着樹脂がこのようにブロードな分子量分布を有することが好ましい。また、無溶剤で乳化分散法による微粒子の造粒においては、低分子量成分を含有することは樹脂の融融粘度が低下することからも好ましい。

【0042】ここで、結着樹脂のTHF可溶分の分子量は、THF可溶物を0.2 μ mのフィルターで濾過した後、東ソー製GPC・HLC-8120、東ソー製カラム「TSK gel Super HM-M」(15cm)を3本使用し、THF溶媒(流速0.6ml/min、温度40℃)で測定し、単分散ポリスチレン標準試料で作成した分子量校正曲線を使用することにより分子量を算出したものである。

【0043】また、ポリエステル樹脂の酸価(樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数)は、①上記のような分子量分布を得やすいこと、②無溶剤による乳化分散による微粒子の造粒性を確保しやすいこと、③得られるトナーの環境安定性(温度・湿度が変化したときの帯電性の安定性)を良好なものに保ちやすいこと、などから、1~20mg KOH/gの範囲が好ましい。なお、ポリエステル樹脂の酸価は、前述したように多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び/又はモノアルコールを加える以外にも、原料の多塩基酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステルの末端のカルボキシル基を制御することによって調整することができる。あるいは、多塩基酸成分として無水トリメリット酸を使用することにより、ポリエステルの主鎖中にカルボキシル基を有するものを形成することができる。

【0044】本発明の製造方法では、離型剤を含有するのが好ましく、その場合に離型剤としては、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュートロブシュワックス等の炭化水素系ワックス類、合成エステルワックス類、カルナバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス類の群の中から選ばれたワックスが用いられる。中でも、カルナバワックス、ライスワックス等の天然系エステルワックス、多価アルコールと長鎖モノカルボン酸から得る。1重量%未満であると離型性が不十分となりやすく、40重量%を越えるとワックスがトナー粒子表面に露出しやすくなり、帯電性や保存安定性が低下しやすくなる。

【0045】本発明の製造方法では、電荷制御剤を含有するのが好ましい。正帯電性電荷制御剤としては、特に限定はなく、トナー用として公知慣用のニグロシン染料、第4級アンモニウム化合物、オニウム化合物、トリフェニルメタン系化合物等が使用できる。また、アミノ基、イミノ基、N-ヘテロ環などの塩基性基含有化合物、例えば3級アミノ基含有スチレンアクリル樹脂なども正帯電性電荷制御剤としての効果があり、本発明の正帯電性電荷制御剤として、単独で、あるいは前記正帯電性電荷制御剤と併用して用いることができる。また、用途によっては、これら正帯電性電荷制御剤にアゾ染料金属錯体やサリチル酸誘導体金属錯塩などの負電荷制御剤を少量併用することも可能である。また、負帯電性電荷

制御剤としては、トリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系染料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カッリクスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基および/またはスルホン基を含有する樹脂、等が挙げられる。

【0046】電荷制御剤の含有量は0.01~10重量%であることが好ましい。特に0.1~6重量%であることが好ましい。

【0047】本発明の製造方法に使用される着色剤については、特に制限はなく、公知慣用のものが用いられるが、特に顔料が好適に用いられる。黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、シアニブラック、アニリンブラック、フェライト、マグネタイト等が挙げられる。また、下記の有彩色顔料を黒色となるように配合したものを使用することもできる。

【0048】黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、ナフトールイエローS、ハンザイエロー10G、ハンザイエロー5G、ハンザイエローG、ハンザイエローGR、ハンザイエローA、ハンザイエローRN、ハンザイエローR、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、パーマネントイエローNCG、バルカンファーストイエロー5G、バルカンファーストイエローR、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエロー6GL、パーマネントイエローFGL、パーマネントイエローH10G、パーマネントイエローHR、アンスラピリミジンイエロー、その他イソインドリノンイエロー、クロモフタルイエロー、ノボパームイエローH2G、縮合アゾイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー等が挙げられる。

【0049】赤色顔料としては、例えば、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、パーマネントレッドBL、パーマネントレッドF5RK、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、ブリリアントカーミン3B、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、パーマネントカーミンFBB、ペリノンオレンジ、イソインドリノンオレンジ、アンスアンスロンオレンジ、ピランスロンオレンジ、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット、ペリレンレッド等が挙げられる。

【0050】青色顔料としては、例えば、コバルトブルー、セリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコ

ックブルーレーキ、ファナトーンブルー 6 G、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー RS、インダスレンブルー BC、インジコ等が挙げられる。

【0051】これら着色剤の使用量は、結着樹脂 100 重量部当たり 1～50 重量部の範囲が好ましく、2～15 重量部の範囲が特に好ましい。

【0052】次に本発明の製造方法について述べる。本発明の製造方法は以下の工程からなる。

第一工程：少なくともポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を溶解混練し、該混練物を加熱溶解した溶融体と樹脂の軟化点以上に加熱した水性媒体とを、必要に応じて加圧条件下で、混合する工程、

第二工程：樹脂の軟化点以上の温度を維持しながら、該溶融体と高温水性媒体との混合物を水性媒体中に機械的手段により分散し、該溶融体の微粒子を生成させる工程、

第三工程：大気圧下で、該溶融体の微粒子同士の融着を防止しつつ、樹脂の軟化点以下、及び水の沸点以下に冷却することにより樹脂微粒子を製造する工程、

第四工程：樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を製造する工程、

第五工程：水性媒体から樹脂微粒子の会合体を分離・洗浄し、乾燥させ、トナーを製造する工程（本発明におけるトナーとは第四工程で製造される樹脂微粒子の会合体を乾燥したものを指す）、からなる。

【0053】第一工程におけるトナー用原料の溶融体は、ポリエステル樹脂を含有するトナー用原料を該樹脂の軟化点以上に加熱することにより得ることができる。この場合、トナー用原料として各種着色剤、離型剤または電荷制御剤、あるいはその他の添加物から選択される 1 種以上をポリエステル樹脂と共に用いることができる。その際には粉末状の原料を単に混合したものを加熱溶解して溶融体を製造しても良いが、加圧ニーダー、加熱二本ロール、2 軸押し出し混練機などを用いて、使用するポリエステル樹脂の軟化点以上、かつ熱分解温度以下で加熱溶解して混練したものを使用することが好ましい。また、着色剤等のポリエステル樹脂以外の原料はあらかじめマスターバッチとしてポリエステル樹脂と共に溶解混練してもよい。

【0054】本発明で使用するポリエステル樹脂は、酸性基含有ポリエステル樹脂であることが好ましく、該酸性基を中和することにより自己水分散性となるポリエステル樹脂（以下自己水分散性樹脂と表現する）であることが好ましい。自己水分散性を有する樹脂は、酸性基がアニオン型となることにより親水性を増し、水性媒体中に、分散安定剤や界面活性剤を使用しなくとも安定に分散することができる。酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基が挙げられる

が、中でもカルボキシル基がトナーの帯電特性の面から好ましい。また、中和用の塩基性物質としては、特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアのごとき無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンのごとき有機塩基が用いられる。中でも、アンモニア、水酸化ナトリウムのごとき無機塩基が好ましい。上記着色樹脂溶融体を水性媒体中に安定に分散するためには、懸濁安定剤や、界面活性剤を添加することでも微粒子を得ることができる。しかしながら、トナーとして用いる場合には、分散安定剤や乳化剤の影響により帯電特性が劣化する傾向があるため、自己水分散性樹脂を用いることが好ましい。

【0055】また、使用する水性媒体は水であることが好ましく、さらに好ましくは、脱イオン水である。

【0056】分散安定剤や界面活性剤、あるいは塩基性物質は前記溶融体に添加し水中に分散してもよいが、樹脂の安定性を考慮すると水性媒体中に添加する。

【0057】第二工程は、第一工程で得られた溶融体と高温水性媒体との混合物を、樹脂の軟化点以上の温度を維持しながら、水性媒体中に機械的手段により分散し、前記溶融体の微粒子を生成させる工程である。樹脂の軟化点以上の温度に維持しながら、前記溶融体を水性媒体中に機械的手段により分散させ、前記溶融体の微粒子を形成させるための装置としては、たとえば、スリットを有するリング状固定子とスリットを有するリング状回転子とを、僅かな間隔を保持して、該固定子と回転子が相互にかみ合うように同軸上にもうけた高速回転型連続式乳化分散機を使用するのが好ましい。そのような装置としては、例えば、キャピトロン（株式会社ユーロテック）がある。この装置の詳細、および該装置による樹脂微粒子の製造メカニズムについては、特開平 09-311502 号公報に記載されており、該装置を用いることで、無溶剤で前記溶融体の微粒子を得ることができる。

【0058】第三工程においては、上記のような高速回転型連続式乳化分散機の出口から得られた前記溶融体の微粒子の水分散液を、生成した前記溶融体の微粒子同士が衝突して凝集物が発生しない間に、出来るだけ速やかに水の沸点以下及び樹脂のガラス転移温度以下の温度まで急速に冷却する。

【0059】急速に冷却する装置としては、市販されている熱交換器を用いることができ、冷却水と熱交換させながら冷却する。冷却速度は特に限定しないが、凝集物が発生しないようにするためには、10℃/秒以上であることが好ましい。

【0060】ポリエステル樹脂のガラス転移温度付近まで急速に冷却した後は、圧力制御弁により圧力を大気圧まで戻すことにより、前記溶融体の微粒子が固化して、樹脂微粒子のスラリーが得られる。

【0061】樹脂微粒子の 50% 体積平均粒径は、0.1～6 μm、より好ましくは 1 μm を越えて 4 μm の範

困である。1 μm を越えて3 μm の範囲であることが特に好ましい。0.1 μm よりも小さいと着色剤や、離型剤を用いた場合、樹脂により十分カプセル化されないため、帯電特性、現像特性に悪影響を及ぼし好ましくない。また、粒径が大きいと、最終的に得られる樹脂微粒子の会合体の粒径が大きくなるため6 μm 以下とする必要がある。また、6 μm よりも大きいと粗大粒子が発生しやすくなるため好ましくない。

【0062】なお、本発明における上記の会合前の樹脂微粒子の粒子径は、米国コールター社製マルチサイザーTA11型の15 μm アパーチャーチューブを用いて測定した値である。

【0063】第四工程では、第三工程までで得られた樹脂微粒子を凝集させ、更に融着させることにより該樹脂微粒子の会合体を生成させ、所望の粒径のトナー粒子を形成させる。凝集・融着操作は、温度、塩濃度、PH、攪拌条件等を適宜制御することで、凝集・融着体を得ることができる。

【0064】本発明の第四工程においては、例えば、ポリエステル樹脂のみからなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合、着色剤分散液、電荷制御剤分散液、離型剤分散液等を別途製造して、それらの分散液の1種以上を前記ポリエステル樹脂のみからなる樹脂微粒子が懸濁しているスラリーに添加して、その後に凝集・融着操作を行うことができる。

【0065】あるいは、ポリエステル樹脂と着色剤の組み合わせ等、ポリエステル樹脂と他の1種以上のトナー用原料からなる樹脂粒子を上記工程により製造した場合においても、上記の各種分散液を添加して第四工程を行うことができる。そうすることにより第四工程で製造される会合体粒子の表面に電荷制御剤等の各種添加剤を露出させながらトナーを製造することも可能となり、種々の用途に応じてトナーの表面物性をコントロールすることができる。

【0066】ここで用いる各種分散液は、下記のようにして得ることができる。たとえば、それぞれの物質をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等で代表されるノニオン系の界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩で代表されるアニオン系の界面活性剤、あるいは4級アンモニウム塩で代表されるカチオン系の界面活性剤等と水中に添加して、メディアによる機械的粉砕法により調製できる。あるいは、界面活性剤の代わりに、自己水分散性のポリエステル樹脂を用いて、塩基性中和剤の存在下に同様の分散手段で分散液を調製できる。また、ここで使用する着色顔料、離型剤、電荷制御剤は、あらかじめポリエステル樹脂と熔融混練したものを用いてもよい。この場合、樹脂が吸着することで、各種材料が粒子表面に露出する程度が緩和され、帯電特性、現像特性において好ましい特性を与える。

【0067】以上に記載したように本発明においては発

明の趣旨を損なわない範囲で種々の実施形態をとることが可能であるが、中でも好ましい実施形態としては以下の①～③がある。

①ポリエステル樹脂と着色顔料、必要に応じて離型剤、電荷制御剤を熔融混練して、上記の第一工程～第三工程により樹脂微粒子を製造し、凝集・融着工程を行う方法、

②ポリエステル樹脂からなる樹脂微粒子を上記の第一工程～第三工程により製造し、着色顔料の分散液、及び、必要に応じて離型剤、電荷制御剤の各分散液の1種以上をそれぞれ別々に用意し、それらを混合した後に凝集・融着工程を行う方法、

③ポリエステル樹脂と離型剤を熔融混練して、上記の第一工程～第三工程により樹脂微粒子を製造し、着色剤の分散液、必要に応じて電荷制御剤の分散液を混合して、凝集・融着工程を行う方法、

【0068】ところで、摩擦帯電性能を良好に保持するためには、着色剤等がトナー粒子表面に露出しないようにすること、すなわち着色剤等がトナー粒子に内包されたトナー構造とするのが有効である。トナーの小粒径化に伴う帯電性の悪化は、含有する着色剤やその他の添加物（通常ワックスなど）の一部がトナー粒子表面に露出することも原因になっている。すなわち、着色剤等の含有率（重量%）が同じであっても、小粒径化によりトナー粒子の表面積が増大し、トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の比率が増大し、その結果トナー粒子表面の組成が大きく変化し、トナー粒子の摩擦帯電性能が大きく変わり適正な帯電性が得られにくくなる。

【0069】本発明の樹脂微粒子は、着色剤やワックス等が結着樹脂に内包されているのが望ましく、このように内包された構造となることにより、良好な印刷画像が得られる。トナー粒子表面に着色剤やワックス等が露出していないことは、例えば、粒子の断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察することにより容易に判定できる。より具体的には、トナー粒子を樹脂包埋してマイクロームで切断した断面を、必要ならば酸化ルテニウム等で染色し、TEMで観察すると、着色剤やワックス等が粒子内に内包されてほぼ均一に分散していることが確認できる。

【0070】そのため、積極的に着色剤や離型剤の内包を行うためには、前記の①の方法が好ましい。しかしながら、混練装置等の製造設備の色替えによる洗浄作業等の労力を省くという観点からは②や③の方法が好ましい。いずれの製法で行うか、あるいはどのような組み合わせで行うかは、顔料の種類、あるいはトナーに対する要求特性の面から適宜選択すると良い。

【0071】第三工程までで得られる、自己水分散性樹脂から形成された樹脂微粒子は、カルボン酸塩による電気二重層の作用により水性媒体中で安定に分散している。樹脂微粒子が分散している水性媒体中に電気二重層

を破壊する酸性物質、あるいは電気二重層を小さくする電解質を添加することで凝集させることができる。酸性物質としては、たとえば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸などの酸が用いられる。電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、酢酸ナトリウム等の有機、無機の水溶性の塩が用いられる。凝集させるために添加するこれらの物質は、単独でも、あるいは2種類以上の物質を混合してもよい。また、融着は樹脂のガラス転移温度以上の温度に水性媒体を加温して行うことができる。

【0072】また、このとき酸性物質により生成した樹脂微粒子の凝集体同士が融着して、目的とする粒子径以上の会合体を形成するのを防止するために、ヒドロキシアパタイトに代表される無機分散安定剤や界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、イオン性、または非イオン性の界面活性剤類が使用できる。中でも非イオン界面活性剤が好ましく、たとえば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が使用できる。これらの界面活性剤は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。また、非イオン界面活性剤は、曇点が60℃以上のものが好ましい。

【0073】また、攪拌は均一な凝集、融着を進める上で重要であり、例えば、特開平9-114135で開示されているような攪拌装置、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼、コーンケーブ翼、ヘリカル翼、ダブルヘリカル翼、半月翼等から適宜選択して使用される。

【0074】第四工程で得られる樹脂微粒子の会合体の形状は、融着の程度により不定形から球形まで変化させることができる。例えば、平均円形度で表現すれば、0.85~0.99まで変化させることが可能である。なお、この平均円形度は、着色樹脂微粒子の会合体を乾燥して得られたトナー粒子のSEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、それを測定し計算することなどによっても求められるが、東亜医用電子（株）製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000を使用すると容易に得られるため、本発明ではこの装置で測定した値を平均円形度としている。

【0075】第四工程で得られた樹脂微粒子の会合体の分散液は、第五工程において、湿式振動ふるいを通すことで樹脂片等のゴミ、粗大粒子を除去し、遠心分離器、あるいはフィルタープレス、ベルトフィルター等の公知慣用の手段で固液分離できる。ついで粒子を乾燥させる

ことによりトナー粒子を得ることができる。乳化剤や分散安定剤を用いて製造されたトナー粒子は、より十分に洗浄することが好ましい。このとき排出される廃液中には有機溶剤を含まないため廃液処理の負担はきわめて少なくなる。

【0076】乾燥方法としては、公知慣用の方法がいずれも採用可能であるが、例えば、トナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下または減圧下で乾燥させる方法、凍結乾燥させる方法、などが挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行う方法も挙げられる。特に、トナー粒子が熱融着や凝集しない温度で加熱しながら、減圧下で、粉体を攪拌して乾燥させる方法や、加熱乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフラッシュジェットドライヤー（セイシン企業株式会社）などを使用する方法が、効率的であり好ましい。乾燥工程では、基本的には粒子間の水分を除去するだけであり、粒子内には重合法トナーのような残留モノマー、あるいは残留溶剤がなく、きわめて安全性の高いトナー粒子を簡便に得ることができる。また、通常はポリエステル樹脂中に存在する未反応の酸性分原料も水性媒体中に流出する（洗浄される）ため、トナー中の未反応原料の含有量が減少し、粉砕法のトナーに比べ安全性の点で有利である。

【0077】本発明の製法で得られるトナーの粒度分布については、コールター社製マルチサイザーTAII型による測定で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下であること好ましく、より好ましくは1.20以下である。1.25以下であると良好な画像を得られやすく好ましい。また、GSDは1.30以下であることが好ましく、より好ましくは1.25以下である。なお、GSDは、コールター社製マルチサイザーTAII型による測定で、（16%体積粒径/84%体積粒径）の平方根により求められる値である。GSDの値が小さいほど粒度分布がシャープになり、良好な画像が得られる。

【0078】本発明の製法で得られるトナーとしては、その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点から1~13μmの範囲にあるものが好ましく、3~10μm程度が現行のマシンとのマッチングが得やすいことなどもあってより好ましい。カラートナーにあっては、体積平均粒径が3~8μm程度が好適である。体積平均粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでなく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ページあたりのトナー消費量が減少するという効果も発現され好ましい。

【0079】乾燥させたトナー粒子は、そのままでも現像剤として使用可能であるが、トナー用外添剤として公知慣用の無機酸化物微粒子や有機ポリマー微粒子などの外添剤をトナー粒子表面に添加するのが好ましい。疎水

性シリカ、酸化チタン等の無機微粒子、あるいは有機微粒子などは、トナー粒子に外添され、静電印刷法による乾式現像剤として用いる場合に、流動性や帯電性等の物理的特性を改良する効果がある。外添剤の種類は、各種シリコンオイルで処理された疎水性シリカ等が好適に用いられる。例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロロフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、及びオレフィン変性シリコンオイル等で処理された疎水性シリカが挙げられる。外添方法は、公知慣用の機種を用いて処理される。

【0080】上記のトナー粒子にキャリアを混合することによって、静電荷像現像剤とすることができる。本発明の静電荷像現像用現像剤は、本発明のトナーと、磁性キャリア、好ましくは表面に樹脂被覆した磁性キャリアとからなる。

【0081】本発明に用いられるキャリアのコア剤（磁性キャリア）は通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～200 μ mであるが、高解像度画像を印刷するためには30～110 μ mが好ましい。

【0082】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。

【0083】これらの中でも、特にシリコン樹脂、（メタ）アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。また、トナー粒子とキャリアからなる現像剤の帯電特性は、シリコン等のコート剤のコート量の調整、電荷制御剤の添加、カーボンに代表される導電物質の添加等により調整できる。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、（メタ）アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであり、場合により、コート中に電荷制御剤、カーボン等を添加して帯電特性を調整することが好ましい。

【0084】キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特に手段を選ぶものではないが、被覆樹脂の溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂溶液をキャリア芯材表面へ噴霧するスプレー法、あるいはキャリアを流動エアにより浮遊させた状態で噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆樹脂溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法などが挙げられる。

【0085】被覆樹脂溶液中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0 μ mである。

【0086】樹脂で被覆された本発明で好適に使用されるキャリアは、必要に応じて加熱処理される。特に架橋成分を含む樹脂で被覆した場合、熱架橋反応により皮膜が強化されて、より耐久性に優れたキャリアとなり好ましい。

【0087】また、加熱処理をすると、その温度条件によりトナーと混合した時の帯電量をコントロール出来る。一般に、加熱温度が高い程、帯電量は高くなる傾向にある。通常、加熱処理は、100℃～300℃の温度で10分～5時間行われる。

【0088】そして、加熱処理後は、キャリア同士が固着している場合があるので、ストレスをかけてキャリア粒子をほぐすこともある。

【0089】シリコンオイルで処理された疎水性シリカと、樹脂被覆磁性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー粒子1～5重量部である。1重量部よりも少ないと、摩擦帯電は有利になるため、帯電量は高くなり、異帯電粒子数も減少するが、転写量が少なくなり、好ましくない。また、5重量%よりも多くなると摩擦帯電が不十分となり、帯電の立ち上がりの低下、異帯電粒子の増加等の傾向が見られるようになるため好ましくない。

【0090】また、本発明のトナーは、通常非磁性一成分現像方式の印刷装置、あるいは二成分現像方式の印刷装置、磁性一成分現像方式の印刷装置等に使用できる。また、現像剤担持ロールと層規制部材とを有する非磁性一成分現像装置等を用いて摩擦帯電された粉体トナーを、トナー通過量等を調節する機能の電極を周囲に有するフレキシブルプリント基板上の穴を通して、背面電極上の紙に直接吹き付けて画像を形成する方式の、いわゆるトナージェット方式のプリンター等にも好適に使用できる。本発明のトナーは、潜像保持体上に静電荷像を形成させ、得られた静電荷像を、現像剤担持体上に担持された現像剤を用いて現像し、前記荷像保持体上に形成されたトナー像を紙やフィルム等の転写材上に転写し、該転写材上のトナー像をヒートロールにより熱定着する

画像形成方法により印刷を行うことができる。

【0091】ここで使用されるヒートロールは、オフセット防止液を使用しないことが好ましい。また、ヒートロールの離型層がテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を含むことが好ましい。オフセット防止液を使用すると、メンテナンスの問題に加えて、印刷紙やOHPシートにシリコンオイル等が移行するために、印刷後の書き込みに支障を生じたり、オイルのべつつきなどという問題が発生するため、オフセット防止液を使用しないことが好ましい。また、ヒートロールの離型層がテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を含むことにより、定着ロールの疲労劣化が防止され、定着装置自体の寿命を長くすることができる。また、離型性が高いため、オフセット防止液を使用しなくともオフセットを起こさず、良好な定着が可能となる。

【0092】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例・比較例では、特に表示がない限り部は重量部、水は脱イオン水の意である。

【0093】（ポリエステル樹脂合成例）多価カルボン酸として無水トリメリット酸（TMA）、2価カルボン酸としてテレフタル酸（TPA）、イソフタル酸（IPA）、芳香族ジオールとしてポリオキシプロピレン（2.4）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA-PO）、ポリオキシエチレン（2.4）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA-EO）、脂肪族ジオールとしてエチレングリコール（EG）を、表1に示す各モル組成比で用い、重合触媒としてテトラブチルチタネートを全モノマー量に対し0.3重量%でセパラブルフレスコに仕込み、該フラスコ上部に温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて220℃で15時間反応させた後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応は、ASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が所定の温度となったところで真空を停止して反応を終了した。合成した樹脂の組成および物性値（特性値）を表1に示す。

【0094】

【表1】

表 1

樹脂番号		R1	R2	R3	R4	
樹脂組成	TPA	36.9	34.7	35.8	31.2	
	IPA	9.2	8.7	12.2	11.6	
	TMA				5.2	
	BA		5.8			
	BPA-EO	11.3	27.1		24.0	
	BPA-PO	22.5		22.0		
	EG	20.1	20.7	27.0	28.0	
	TMP		3.0	3.0		
		100mol%	100mol%	100mol%	100mol%	
樹脂特性	ゲル分（重量%）		0	0	3	6
	FT値	Tfb	89	83	116	135
		T1/2	100	96	136	163
		Tend	107	105	141	178
	GPC	Mw	5700	8700	71000	86000
		Mw/Mn	2.7	4.3	20.5	26.9
		>60万	0	0	2.1	3.5
		<1万	100	100	42	40
	DSC Tg		54	56	63	65
	酸価（KOHmg/g）		6.8	6.7	8.7	10.3
樹脂タイプ		直鎖型	分岐型	架橋型	架橋型	

>60万；分子量60万以上の成分の面積比率

<1万；分子量1万以下の成分の面積比率

TMA；無水トリメリット酸

TPA；テレフタル酸

IPA；イソフタル酸

BPA-PO；ポリオキシプロピレン（2.4）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン

BPA-EO；ポリオキシエチレン（2.4）-2，2

-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン

EG；エチレングリコール

BA；安息香酸

TMP；トリメチロールプロパン

FT値；フローテスター値

【0095】表1において「T1/2 温度」は、前述したように島津製作所製フローテスタ（CFT-500）を用いて、ノズル径1.0mmΦ×1.0mm、単

位面積 (cm²) 当たりの荷重 10 kg、毎分 6℃の昇温速度で測定した値である。また、ガラス転移温度である「T_g」(℃)は、島津製作所製示差走査熱量計 (DSC-50) を用い、セカンドラン法により毎分 10℃の昇温速度で測定した値である。

【0096】(熔融混練物の調製) 樹脂、着色剤、離型剤をプレミキシングした後、二軸混練押し出し機で混練

し熔融混練物を調製した。カラー顔料については、予め二本ロールで樹脂 (R1) / 顔料=1/1の重量比率でマスターバッチ化したものを粗砕して用いた。作製した熔融混練物の配合を表 2 に示す。

【0097】

【表 2】

表 2

混練体 No.	樹脂		着色剤		離型剤	
	比率	配合量	種類	配合量	種類	配合量
MB 1	R1/R4 40/60	R1/R4 35.6/53.4部	カーボン	6部	カルナバ	5部
MB 2	R2/R4 40/60	R2/R4 35.6/53.4部	カーボン	6部	カルナバ	5部
MB 3	R1/R3 3/97	R3 89部	シアン マスター	6部	カルナバ	5部
MB 4	R1/R4 40/60	R1/R4 33.8/55.2部	シアン マスター	6部	カルナバ	5部
MB 5	R1/R4 40/60	R1/R4 33.8/55.2部	イエロー マスター	6部	カルナバ	5部
MB 6	R1/R4 40/60	R1/R4 31/54部	マゼンタ マスター	10部	カルナバ	5部

【0098】表 2 に示した離型剤および着色剤は以下の通りである。

カルナバ: 「カルナバワックス 1 号」 (加藤洋行輸入品)

カーボン: 「ELFTEX-8」 (キャボット社製)

シアンマスターに使用した顔料: ファーストゲンブルー TGR (大日本インキ化学工業社製)

イエローマスターに使用した顔料: シムラーファーストイエロー 8GR (大日本インキ化学工業社製)

マゼンタマスターに使用した顔料: ファーストゲンスーパーマゼンタ R (大日本インキ化学工業社製)

【0099】

【表 3】

表 3

ブレンド樹脂の特性		R1/R4 40/60	R2/R4 40/60	R1/R3 3/97
樹脂特性	ゲル (重量%) 分	3.5	1.5	3.0
	FT値	Tfb	115	110
		T1/2	143	138
		Tend	156	142
	GPC	Mw	53600	47600
		Mw/Mn	20.66	21.4
		>60万	2.0	1.5
		<1万	62	66
	DSC Tg	58	58	63
	酸価 (KOHmg/g)	8.9	8.0	8.5

>60万、分子量60万以上の成分の面積比率
<1万 ; 分子量1万以下の成分の面積比率

【0100】表 2 において使用するブレンド樹脂の特性

を表 3 に示した。樹脂のブレンドは 200 メッシュを通過した樹脂粒子を上記重量比でブレンドし、各物性値を測定した。

【0101】(実施例 1) 熔融混練物 MB1 を 190℃まで加熱してキャビトロン CD1010 (株式会社ユーロテック) に毎分 60 g の速度で送り込んだ。水性媒体は 0.5 重量%の希アンモニア水を、熱交換機で 160℃に加熱しながら毎分 1L の速度でキャビトロンに送り込んだ。回転子の速度は 9000 rpm、圧力は 7 Kg/cm² で運転し、得られたスラリーは 60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を 20% に調製した。

【0102】得られた樹脂微粒子の分散体 400 部に 20% の食塩水 60 部を加えて 65℃に昇温して 30 分間攪拌し、凝集させた。その後 85℃で 3 h 攪拌して融着を行った。得られたスラリーは、遠心分離機で固液分離、洗浄を行い、その後、真空乾燥機で乾燥を行いトナー粒子を得た。同様の操作で MB2~MB6 を用いてトナー粒子を作製した。得られたトナー粒子の特性を表 4 に示す。

【0103】(実施例 2) 熔融混練物 MB1 を 190℃まで加熱してキャビトロン CD1010 に毎分 60 g の速度で送り込んだ。水性媒体は 0.5 重量%の希アンモニア水を、熱交換機で 160℃に加熱しながら毎分 1L の速度でキャビトロンに送り込んだ。回転子の速度は 9000 rpm、圧力は 7 Kg/cm² で運転し、得られたスラリーは 60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を 20% に調製した。

【0104】得られた樹脂微粒子の分散体 400 部に 2

0%の食塩水60部を加えて65℃に昇温して30分間攪拌し、凝集させた。その後85℃で6h攪拌して融着を行った。得られたスラリーは、遠心分離機で固液分離、洗浄を行い、その後、真空乾燥機で乾燥を行い、トナー粒子を得た。同様の操作でMB2～MB6を用いてトナー粒子を作製した。いずれのトナー粒子も体積平均粒子径

が3μm以下の粒子が3%（個数）以下で、分級を行う必要はなかった。得られたトナー粒子の特性を表4に示す。

【0105】

【表4】

表4

	溶融混練物	融着前の 粒径	トナー粒子特性 (融着後)			
			Dv50 (μm)	Dv50 (μm)	Dv50/Dn50	GSD 平均円 形度
実施例1	MB1	2.8	6.8	1.16	1.23	0.96
実施例2	MB1	2.8	7.1	1.18	1.24	0.98
実施例3	MB2	2.5	6.7	1.16	1.22	0.95
実施例4	MB3	4.3	7.4	1.21	1.26	0.95
実施例5	MB4	2.4	6.9	1.17	1.23	0.96
実施例6	MB5	2.6	6.7	1.16	1.23	0.96
実施例7	MB6	2.8	6.9	1.19	1.21	0.94

*融着前の粒径は、米国コールター社製マルチサイザーTALL型の15μmアパーチャーチューブを用いて測定した値である。

*融着後の粒径は、米国コールター社製マルチサイザーTALL型の100μmアパーチャーチューブを用いて測定した値である。

【0106】得られた各トナー粒子を樹脂包埋し、ミクロトームで切断し、さらにルテニウム酸四酸化物で染色した断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、顔料とワックスが結着樹脂に内包され、かつ、粒子内にほぼ均一に分散している状態が観察された。その後、ヘンシェルミキサーを用いて、得られたトナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と酸化チタン0.5部とを外添し、粉体トナー（静電荷像現像用トナー）を得た。

【0107】<トナーの評価>定着温度幅については、以下に示す定着性試験によって定着温度を求め、その上限値と下限値との範囲によって示した。

【0108】（定着性試験）実施例および比較例の各粉体トナーを用い、印刷紙を90mm/秒のスピードで、リコーイマジオDA-250のヒートロール（上部ヒートロール表面をテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆したものを用いた）に通して定着を行い、定着後の画像にセロテープ（登録商標）を貼り、剥離後のID（画像濃度）が元のIDの90%以上であって、かつオフセットの発生が見られないときのヒートロールの表面温度を「定着温度」とした。表5に示した結果より、本発明の実施例のものは、オイル塗布を行わないオイルレス定着条件下で、定着開始温度、耐ホットオフセット温度ともに良好であることが確認された。

【0109】（画出し試験）また、各実施例の粉体トナーについて、市販の非磁性二成分現像方式による複写機

及び非磁性二成分プリンターを用いて画出しを行い、カブリ、解像性、階調性をそれぞれ評価したが、いずれも良好な画像が得られた。

【0110】OHP透過性については、以下に示すOHP鮮明度の評価方法によって評価した。

（OHP鮮明度（カラー透明性）の評価方法）OHPシート上にカラートナーによる未定着画像を形成し、別に用意した定着試験器により未定着画像の定着を行った。ヒートロール温度160℃、90mm/秒のスピードで、リコーイマジオDA-250のヒートロール（オイルレス型：テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆）に通して定着を行った。上記手順で作成したOHPシート上に、クロで印刷されたOHPシートを置き、オーバーヘッドプロジェクターにてスクリーンに投影し、文字の鮮明度を目視で評価した。評価結果は、鮮明に文字が見えるものを「○」、文字がぼやけるものを「△」、文字が判別できないものを「×」として表した。架橋樹脂を用いたものはやや鮮明度が劣るが、その他のサンプルは良好なOHP透過性を示した。

【0111】（耐熱保存性評価）また、実施例のトナーについて、50℃×3日間の耐熱ブロッキング性試験を行ったところ、全てのトナーにおいて凝集は見られなかった。

【0112】（帯電量測定）帯電量の測定は外添を行ったトナーとシリコン樹脂コートフェライトキャリア（粒径90μm）を3/97の配合で現像剤を作製し、ボールミルにより30分間攪拌した後、ブローオフ方式により測定を行った。いずれのサンプルもほぼ同様の帯電量を示しており、色による差は小さいことがわかる。

【0113】

【表5】

表 5

	定着温度 (°C)	定着幅 (°C)	カラー 透明性	VOC (ppm)	帯電量 Q/N (μ C/g)
実施例 1	135-195	60	-	18	-18.9
実施例 2	134-195	61	-	16	-18.4
実施例 3	132-194	62	○	20	-19.1
実施例 4	146-200	54	△	22	-21.4
実施例 5	128-196	68	○	18	-21.2
実施例 6	132-195	63	○	19	-20.6
実施例 7	134-197	63	○	16	-19.8

【0114】（比較例1）樹脂としてR1を89部、着色剤としてカーボン6部、離型剤としてカルナバワックス5部をプレミキシングした後、二軸混練押し出し機で混練し熔融混練物を調製した。得られた熔融混練物を190℃まで加熱してキャビトロンCD1010（株式会社ユーロテック）に毎分100gの速度で送り込んだ。水性媒体として0.5重量%の希アンモニア水を、熱交換機で160℃に加熱しながら毎分1Lの速度でキャビトロンに送り込んだ。回転子の速度は8000rpm、圧力は7Kg/cm²で運転し、得られたスラリーは60℃まで冷却して取り出した。さらに、脱イオン水で希釈して固形分含有量を20%に調製した。その後、遠心分離機で固液分離を行い、水洗洗浄後、真空乾燥機で乾燥を行いトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の特性は、Dv50が6.7 μ m、Dv50/Dn50が1.38、GSDが1.40、平均円形度が0.980で、体積平均粒子径が3 μ m以下の粒子が11%（個数）であった。このトナー100部を分級せずにヘンシェルミキサーを用いて疎水性シリカ0.5部と酸化

チタン0.5部とを外添し、粉体トナー（静電荷像現像用トナー）を得た。このトナーを用いて実施例のトナーと同様に画出し試験を行ったところ、カブリ、解像性、階調性のいずれにおいても劣る印刷物となった。

【0115】

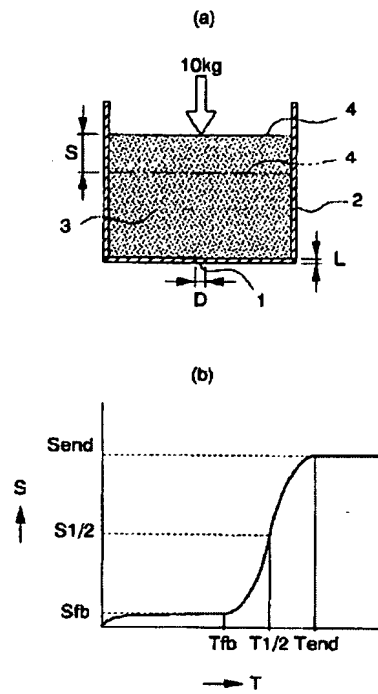
【発明の効果】以上説明したように本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、ポリエステル樹脂を結着樹脂とする球形～異形のトナーにおいて、無溶剤で微粉の少ない粒度分布の良好なトナーを効率よく製造できる。また、トナー中に残留溶剤を含まず、廃液中のCODも低くなる。また、得られたトナーはオイルレス定着ヒートロールにより良好な定着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フローテスター値の求め方を説明するための図であり、（a）は測定装置の概要を示す側断面図、

（b）は測定値から各フローテスター値を求める方法を説明するためのグラフである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 雨谷 信二

埼玉県さいたま市南浦和 1-4-1-604

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA08 CA14

EA03 EA05 EA06 EA10

2H033 AA09 BA25 BA58 BB01 BB04